

Série A, n° 228.

N° d'Ordre

252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

M^{me} GEORGETTE LEVY

Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — LA PRÉSENCE, LA RÉPARTITION ET LE RÔLE DE
L'ALUMINIUM CHEZ LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — LA VITAMINE A ET LE CAROTÈNE.

19 NOV 1931

Soutenue le

1931 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND *Président.*

P. PORTIER

M^{me} RAMART-LUCAS

} *Examineurs.*

PARIS

1931



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552028_0031

Série A, n° 228.

N° d'Ordre

252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

M^{me} GEORGETTE LEVY

Licenciée ès sciences

1^{re} THÈSE. — LA PRÉSENCE, LA RÉPARTITION ET LE RÔLE DE
L'ALUMINIUM CHEZ LES VÉGÉTAUX.

2^e THÈSE. — LA VITAMINE A ET LE CAROTÈNE.

Soutenue le

1931 devant la Commission d'examen

MM. GABRIEL BERTRAND *Président.*

P. PORTIER

M^{me} RAMART-LUCAS

} *Examineurs.*

PARIS

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen.</i>	C. MAURAIN, Professeur.	Physique du globe.
<i>Doyen honoraire.</i>	M. MOLLIARD.	
<i>Professeurs honoraires.</i>	H. LE CHATELIER.	
	H. LEBESGUE.	
	A. FERNBACH.	
	A. LEDUC.	
	E. HEROUARD.	
<i>Professeurs.</i>	ÉMILE PICARD.	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	E. GOURSAT.	Calcul différentiel et calcul intégral.
	G. KOENIGS.	Mécanique physique et expérimentale.
	P. JANET.	Electrotechnique générale.
	F. WALLERANT.	Minéralogie.
	P. PAINLEVÉ.	Mécanique analytique et mécan. céleste.
	M. CAULLERY.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	ÉMILE BOREL.	Calcul des probabilités et Physique math.
	H. ABRAHAM.	Physique.
	M. MOLLIARD.	Physiologie végétale.
	E. CARTAN.	Géométrie supérieure.
	GABRIEL BERTRAND.	Chimie biologique.
	JEAN PERRIN.	Chimie physique.
	L. LAPICQUE.	Physiologie générale.
	M ^{me} P. CURIE.	Physique générale et radioactivité.
	G. URBAIN.	Chimie générale.
	L. MARCHIS.	Aviation.
	E. VESSIOT.	Théorie des fonctions et théorie des transformations.
	A. COTTON.	Physique générale.
	J. DRACH.	Application de l'analyse à la géométrie.
	CHARLES FABRY.	Physique.
	R. LESPIEAU.	Théories chimiques.
	P. PORTIER.	Physiologie comparée.
	CHARLES PÉREZ.	Zoologie.
	E. BLAISE.	Chimie organique.
	P.-A. DANGEARD.	Botanique.
	RÉMY PERRIER.	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	LÉON BERTRAND.	Géologie structurale et géol. appliquée.
	E. RABAUD.	Biologie expérimentale.
	G. JULIA.	Mathématiques générales.
	PAUL MONTEL.	Mécanique rationnelle.
	V. AUGER.	Chimie appliquée.
	P. WINTREBERT.	Anatomie et histologie comparées.
	O. DUBOSQ.	Biologie maritime.
	EUGÈNE BLOCH.	Physique théorique et physique céleste.
	A. MAILHE.	Étude des combustibles.
	L. LUTAUD.	Géographie phys. et géol. dynamique.
	HENRI VILLAT.	Mécanique des fluides et applications.
	CH. JACOB.	Géologie.
	P. PASCAL.	Chimie minérale.
	LÉON BRILLOUIN.	Théories physiques.
	E. ESCLANGON.	Astronomie.
	H. BÉNARD.	Mécanique expérimentale des fluides.
	C. MAUGUIN.	Minéralogie.
	L. BLARINGHEM.	Botanique.
E. PÉCHARD.	Chimie (Ens ^t P. C. N.).	L. JOLEAUD. Paléontologie.
A. GUILLET.	Physique.	M. FRÉCHET. Calcul des Probabilités et Physiques mathématiques.
M. GUICHARD.	Chimie minérale.	M ^{me} RAMART-LUCAS. Chimie organique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	BEGHIN. Mécanique théorique des fluides.
A. DEREIMS.	Géologie.	FOCH. Mécanique expérimentale des fluides.
A. DENJOY.	Calcul différentiel et intégral.	PAUTHENIER. Physique (P. C. N.).
H. MOUTON.	Chimie physique.	VILLEY. Mécanique physique et expérimentale.
A. DUFOUR.	Physique (P. C. N.)	DE BROGLIE. Théories physiques.
M. DUNOYER.	Optique appliquée.	LABROUSTE. Physique du Globe.
L. JAVILLIER.	Chimie biologique.	FREUNDLER. Chimie (P. C. N.).
ROBERT-LÉVY.	Zoologie.	PRENANT. Zoologie.
A. DEBIERNE.	Radioactivité.	P. JOB. Chimie générale.
E. DARMOIS.	Physique.	CHRÉTIEN. Optique appliquée.
G. BRUHAT.	Physique.	
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).	
F. PICARD.	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	

Secrétaire. A. PACAUD.



A MONSIEUR LE DOCTEUR E. ROUX

MEMBRE DE L'INSTITUT

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

DIRECTEUR DE L'INSTITUT PASTEUR

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GABRIEL BERTRAND

MEMBRE DE L'INSTITUT

MEMBRE DE L'ACADÉMIE D'AGRICULTURE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

CHEF DE SERVICE A L'INSTITUT PASTEUR

Hommage de reconnaissance.

A MON AMI LE DOCTEUR M. A. MACHEBOEUF

CHEF DE SERVICE A L'INSTITUT PASTEUR

En témoignage de ma gratitude.

INTRODUCTION

Parmi les éléments constitutifs de l'écorce terrestre, l'aluminium est le métal le plus répandu. Il occupe le troisième rang dans le classement quantitatif des éléments de CLARKE. Il vient donc immédiatement après l'oxygène et le silicium; il est plus abondant que le fer, le calcium ou le magnésium. Il représente 7,81 pour 100 environ de l'écorce terrestre solide.

A l'état naturel, il se trouve sous différentes formes : les silicates d'aluminium constituent une partie importante du sol, citons l'andalousite, la sillimanite, le disthène, la staurotide, les grenats aluminifères, les feldspaths, les micas ainsi que leurs produits de décomposition hydratés, le kaolin, les argiles, les marnes. Citons également les oxydes anhydres ou hydratés tels que le corindon, la beauxite, la gibbsite, le diaspoire; les oxydes salins tels que les spinelles; les sulfates, les phosphates, etc.

La plupart de ces minéraux sont très peu solubles, cependant leur insolubilité relative n'exclut pas absolument la dissolution de l'aluminium dans les eaux qui circulent et qui baignent les terres arables.

Dans quelle mesure les végétaux absorbent-ils et fixent-ils dans leurs tissus l'aluminium présent dans le milieu extérieur? Si cet élément est fixé dans la plante, il passe dans l'organisme des herbivores, puis dans celui des carnivores et ainsi il pénètre et se répand dans toutes les espèces vivantes. Contribue-t-il comme certains éléments à l'édification des tissus ou représente-t-il simplement un élément indifférent, dépourvu de toute portée au point de vue des échanges nutritifs?

BUNGE, il y a trente ans, réduisait à treize le nombre des éléments entrant dans la composition des êtres vivants. Dans ces dernières années, grâce à des méthodes analytiques perfectionnées, ce nombre s'est considérablement accru; aujourd'hui trente éléments environ ont été reconnus comme constituants de la matière vivante. En considérant leur rôle physiologique G. BERTRAND a proposé de classer ces éléments en deux groupes : les éléments plastiques et les éléments catalytiques, sans toutefois établir de cloisons étanches entre les deux sortes d'éléments, certains d'entre eux pouvant être à la fois plastiques et catalytiques.

1° *Les éléments plastiques.* — Ce sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le phosphore, le soufre, le potassium, le sodium, le magnésium, le silicium, le chlore; ces éléments se trouvent en général en assez fortes proportions et constituent la base minérale des êtres vivants.

2° *Les éléments catalytiques.* — Cette catégorie comprend : le manganèse, le zinc, le fer, le cuivre, le nickel, le cobalt, le bore, l'arsenic..., etc. ces éléments qui se trouvent en proportions minimales ont cependant un rôle prépondérant. Comme l'a démontré G. BERTRAND le manganèse a un rôle essentiel dans les phénomènes d'oxydation par la laccase et cette découverte a été le point de départ de nombreux travaux. L'étude de ces infiniment petits chimiques a ouvert une voie nouvelle aux recherches biologiques.

L'aluminium étant très répandu dans la terre, la recherche et le dosage de cet élément dans le règne végétal ont donné lieu depuis plus d'un siècle à de très nombreuses publications. Parmi celles-ci, il y a des données certaines mais, du point de vue quantitatif on se heurte à d'assez grosses difficultés techniques : en présence des autres éléments de la plante, la détermination de l'aluminium est une opération délicate et un grand nombre de recherches ont été effectuées avec des méthodes insuffisamment précises.

Afin d'élucider certains problèmes biologiques, en particulier d'hygiène alimentaire, on a repris ces dernières années l'étude de la détermination quantitative de l'aluminium. L'usage quotidien d'ustensiles en aluminium, la conservation des aliments dans des récipients d'aluminium et de plus l'utilisation de produits à base de sulfate d'aluminium dans la panification ont remis à l'ordre du

jour la question de la toxicité de ce métal, mais on n'est pas arrivé à un accord général. Si bien que différents auteurs utilisant cependant la même méthode (méthode spectrographique) arrivent à des conclusions absolument divergentes : les uns concluent que « l'aluminium n'est pas un constituant de la matière végétale » les autres prétendent avoir trouvé ce métal dans tous les échantillons qu'ils ont examinés.

Il nous a paru dans ces conditions que de nouvelles recherches entreprises à l'aide d'une méthode d'analyse quantitative appropriée pourraient avoir encore un intérêt assez grand surtout si elles portaient sur des plantes ou des parties de plantes alimentaires au sujet desquelles les données sont insuffisantes.

Ce travail comprend trois parties :

La première est consacrée à l'étude des principaux travaux qui ont été effectués sur la détermination qualitative et quantitative de l'aluminium dans le règne végétal, nous exposons brièvement les principales méthodes de dosage que les divers auteurs ont utilisées ainsi que les résultats qu'ils ont obtenus.

La deuxième partie traite de la méthode de dosage que nous avons utilisée, nous y donnons les résultats que nous avons obtenus ainsi que les conclusions que l'on peut tirer de ces nombreux dosages.

Dans la troisième partie nous avons recours à la méthode synthétique afin d'étudier l'influence de l'aluminium sur le développement des végétaux inférieurs.

Notre travail a été effectué à l'Institut Pasteur dans le laboratoire de chimie biologique dirigé par M. le Pr Gabriel Bertrand. Qu'il nous soit permis d'exprimer ici toute notre gratitude à ce savant éminent, pour ses précieux conseils et pour le bienveillant accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

TRAVAUX ANTÉRIEURS

CHAPITRE PREMIER

APERÇU HISTORIQUE

des recherches effectuées sur la présence et la détermination
de l'aluminium dans le règne végétal.

C'est DE SAUSSURE (1804) (77) qui signala le premier la présence de l'aluminium dans les cendres de plantes supérieures entre autres dans le *Rhododendron ferrugineux*. BERZÉLIUS (1808) remarque que le suc du *Lycopodium complanatum* dont l'infusion est employée en teinture contient du tartrate d'aluminium. BERTHIER (1833) (14) attribue les traces d'alumine trouvées par ses prédécesseurs dans les cendres végétales à la présence d'argile adhérent aux plantes examinées ; il conclut que l'absence d'aluminium dans les végétaux a pour cause son insolubilité dans l'eau et sa faible affinité pour les acides organiques. THÉNARD (1815) (87), par contre, dans ses tableaux donnant la composition chimique de quelques plantes : feuilles de chêne, bois de chêne, grains d'orge et de froment, etc., trouve que ces plantes renferment outre les sels solubles, différents constituants insolubles parmi lesquels il signale l'alumine. Dans un grand nombre d'analyses de cendres provenant de plantes et de graines,

BOUSSINGAULT (1851) (26) obtient constamment des traces d'aluminium mais il n'ose pas conclure à la présence réelle de ce métal dans les matières végétales.

Au cours de leurs recherches un grand nombre d'auteurs signalent la présence de l'aluminium et indiquent les quantités d'alumine qu'ils ont trouvées dans les plantes qu'ils ont examinées. Ces analyses n'ont, en général, pas été faites avec les précautions nécessaires permettant de conclure à la présence réelle de l'aluminium dans le végétal lui-même. Les plantes ont été incinérées avec des proportions de terre et de sable plus ou moins grandes et avec des impuretés capables de fausser entièrement les dosages. Certains auteurs, d'ailleurs, le reconnaissent bien. Cela explique en partie au moins les résultats divergents et assez incohérents qui ont été trouvés. Parmi ces travaux nous citerons les plus importants :

BAER (1851) (7) étudiant le colza trouve dans les cendres des graines de cette plante de 0,6 à 1,2 pour 100 d'alumine et dans les cendres de la partie aérienne de 0,22 à 0,63 pour 100. ADERHOLDT (1852) (1) analyse les cendres du *Lycopodium chamalcyparissus* dans lesquelles il détermine 51,8 pour 100 d'alumine, les cendres d'une autre variété : le *Lycopodium clavatum* ne contiennent que 26,6 pour 100 d'alumine. WITTSTEIN (1854) (97) examine différents arbres, les cendres de l'écorce de *Pinus silvestris* contiennent d'après lui 10,1 pour 100 d'alumine alors que les cendres de bois n'en contiennent que 0,90 pour 100, dans les cendres du bouleau, du sapin et des lichens il trouve des quantités d'alumine variant entre 0,2 et 4 pour 100. MALAGUTI et DUROCHER (1858) (60) dosent simultanément dans les végétaux qu'ils analysent, l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse et trouvent que ces métaux ne paraissent pas jouer un rôle aussi important dans la vie des plantes que les autres principes minéraux. Leurs analyses fournissent ces oxydes d'une manière constante dans des proportions variant de 2 à 4 pour 100 du poids des cendres et pour quelques plantes de 6 à 8 pour 100. Ils émettent l'hypothèse que les plantes qui ont végété sur des sols argilo-schisteux contiennent davantage d'alumine et d'oxydes mangano-ferreux que les autres végétaux. EYLERTS (1862) (40) donne quelques chiffres sur la teneur en alumine des différentes parties de la *betterave* : cendres de la

racine 0,28 pour 100, cendres de feuilles 0,12 pour 100. BERGSTRAND (1875) (12) étudie l'effet des sols contenant de l'alumine sur la végétation, il constate que les plantes poussent mal en présence d'alumine ; il la dose dans les feuilles du *Rubus arcticus* qui ne semble pas être gêné par sa présence, il trouve dans les cendres de cette plante de 3 à 5 pour 100 d'alumine. RICCIARDI (1889) (72) pense que l'accumulation de l'aluminium ne dépend pas de la richesse du sol en ce métal, il cherche à définir sa localisation dans les arbres et il constate qu'il y en a moins dans le tronc que dans les racines et encore moins dans les feuilles. J. MAIDEN et H. SMITH (1895) (59) ont pu extraire du tronc du chêne une matière blanche, qui à l'analyse renfermait du succinate d'alumine.

Les *Lycopodiacées* dans lesquelles BERZELIUS a été le premier à signaler l'accumulation de l'alumine ont été le sujet de nombreuses recherches : COUNCLER (1884) (37), qui trouve de l'alumine dans presque toutes les plantes, n'en trouve pas du tout dans le *Lycopodium annotinum*, ce n'est pas l'avis de MAYER (1886) (64) qui déclare que le *Lycopodium complanatum* renferme de l'acétate d'aluminium en telles quantités qu'il peut être utilisé directement comme mordant pour la teinture. CHURCH (1888) (31) conclut après un grand nombre d'analyses que l'aluminium est un élément abondant de beaucoup d'espèces de Lycopodes ; on peut, dit-il, extraire par l'eau bouillante une grande quantité d'un sel organique d'aluminium du *Lycopodium alpinum* ; par contre les *Selaginelles* ainsi que quelques autres cryptogames vasculaires n'en contiennent pas ; parmi les fougères les quantités varient selon l'espèce examinée. D'après cet auteur l'aluminium jouerait un rôle important dans le métabolisme végétal. Plus récemment les cendres d'un lycopode ont été examinées avec soin par PELLET et FRIBOURG (1907) (69). Au moyen d'une bonne méthode [Carnot] et en prenant des précautions de façon à éliminer les impuretés adhérant aux plantes, ces auteurs ont trouvé 9,9 pour 100 d'alumine dans les cendres des lycopodes. KRATZMANN (1914) (55), parmi les nombreuses déterminations qu'il fait sur des plantes diverses au moyen de la réaction de Behrens au chlorure de césium, trouve de l'aluminium dans les cendres des cryptogames, il en décèle des quantités notables dans le *Lycopodium clavatum*, dans le *Symphlocos*

polystachya et le *Symphlocos lanceolata*; d'après lui les autres variétés de *symphlocos* n'en contiendraient pas. Il ne donne d'ailleurs pas de chiffres, la méthode qu'il emploie étant une excellente méthode qualitative, mais n'étant pas quantitative.

La présence de l'aluminium dans le *blé*, *les céréales et les produits de mouture* a fait également la matière de nombreuses recherches; mais là aussi les auteurs ont des opinions très divergentes. C'est ainsi que YOUNG W.-C. (1887) (100) trouve de l'alumine dans les échantillons de blés et de farines qu'il examine, il essaye de déterminer la localisation du métal dans le grain de blé et pense qu'il se trouve « combiné au gluten » et qu'il n'y en a pas dans l'amidon; mais BLYTHE (1888) (25) ne croit pas que le blé contienne de l'aluminium, il pense que ce sont des poussières et des particules d'argile, adhérant au blé mal lavé, qui viennent fausser les analyses. ALLEN (1883) (3) se rallie à l'opinion de Young et considère l'aluminium comme un constituant normal du blé. Nous trouvons encore un grand nombre de chiffres concernant les teneurs en aluminium des différents blés, des autres céréales et des farines; TELLER G.-L. (86) étudie le blé total et les produits de mouture. Pour lui l'aluminium est fixé dans la farine; ses chiffres sont d'ailleurs extraordinairement élevés, c'est ainsi qu'il trouve dans les cendres du blé total 11 pour 100 d'alumine, dans celles du son 7 pour 100 et dans les cendres de la farine première il signale 41 pour 100 d'alumine.

Nous voyons dans ce court aperçu combien les conclusions sont contradictoires, LANGWORTHY et AUSTIN (1904) (56) publient un livre dans lequel, sans commentaires, ils indiquent par ordre alphabétique tous les auteurs qui ont fait des travaux sur la présence de l'aluminium dans les produits alimentaires, les matières végétales, les produits animaux et les eaux naturelles, de même PELLET et FRIBOURG (1907) (68) dans leur mémoire sur « l'Alumine dans les plantes » indiquent les différentes plantes dans lesquelles les chercheurs ont déterminé l'aluminium.

Nous ne reprendrons pas l'énumération de ces recherches; les auteurs donnent peu de détails sur les procédés qu'ils emploient pour déterminer et doser l'aluminium, de sorte qu'il est impos-

sible de discuter leurs résultats ; nous nous contenterons d'examiner de plus près quelques travaux qui tout en donnant des résultats discutables fournissent des renseignements précis sur la méthode de dosage utilisée pour la détermination de l'aluminium. Il nous est impossible par exemple de commenter les résultats de STOCKLASA (84).

En effet, cet auteur publie en 1918 un long ouvrage dans lequel il donne des centaines de chiffres sur la teneur en aluminium des végétaux. Or dans tout le livre de Stocklasa qui aurait pu être un document important et intéressant la technique de dosage utilisée n'est pas indiquée. Le seul renseignement technique que l'on puisse rencontrer dans un mémoire de Stocklasa (85) se rapporte à la méthode de KRATZMANN, or cet auteur (85) a utilisé la réaction de Behrens en formant de l'alun de césium pour obtenir une évaluation très grossière de la quantité d'aluminium. La réaction de Behrens est purement qualitative et KRATZMANN le savait bien puisqu'il ne donne pas de chiffres, mais indique par des signes tels que + ou ++ si pour l'échantillon examiné il trouve plus ou moins de cristaux d'alun de césium.

STOCKLASA ne cite aucune autre technique analytique, il ne dit même pas avoir utilisé la méthode de KRATZMAN. Sur les nombreux chiffres qu'il donne, STOCKLASA édifie une théorie « sur le rôle physiologique de l'aluminium ». C'est ainsi qu'il conclut que les plantes xérophiles ne contiennent que des traces d'aluminium alors que les plantes hydrophiles sont caractérisées par la présence de grandes quantités de ce métal. Les mésophytes, dit-il, cultivées en milieu humide deviennent riches en aluminium alors que, cultivées dans un terrain sec, elles n'en contiennent que des traces. Il soutient, d'autre part, que l'aluminium est fixé en grande partie dans les organes souterrains des plantes, les organes aériens en étant d'une façon générale beaucoup moins riches. Cette localisation se vérifie d'après lui aussi bien pour les plantes xérophiles que pour les hydrophiles.

Nous avons essayé au cours de ce travail de vérifier les assertions de Stocklasa ; mais il nous a été impossible d'obtenir des résultats concordant avec les siens et permettant cette généralisation séduisante. Comme nous le verrons par la suite, il se trouve que pour certains échantillons la racine est plus riche que la partie

aérienne, mais il y a aussi des plantes dont la partie aérienne contient plus d'aluminium que la partie souterraine. De même certains échantillons xérophytes ont pu avoir une teneur en aluminium assez faible mais il en est d'autres qui sont aussi riches en ce métal que n'importe quelle autre plante et certains végétaux vivant en milieu humide ont quelquefois des teneurs très faibles en aluminium. Il est toujours tentant de généraliser des résultats et nous aurions été très satisfaits de pouvoir nous rallier à cette théorie.

Nous nous bornerons donc à discuter les travaux dont les techniques sont précises, car de ceux-là seuls pourront se dégager des faits certains.

CHAPITRE DEUXIÈME

PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DE QUELQUES COMPOSÉS D'ALUMINIUM

Afin de faciliter l'exposé des diverses techniques de dosage nous rappellerons brièvement les principales propriétés des sels d'aluminium qui ont été ou qui peuvent être utilisées en vue de la séparation, de l'identification, ou du dosage de l'aluminium.

Les sels courants d'aluminium dérivent du sesquioxyde Al_2O_3 .

L'hydroxyde d'aluminium est amorphe, il peut rester en suspension dans l'eau sous forme colloïdale. La présence de sels ammoniacaux favorise la transformation de l'hydrosol en hydrogel, aussi lorsque l'on veut précipiter le cation aluminium à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque, faut-il employer un grand excès de chlorure d'ammonium ; la présence de sels ammoniacaux favorise également l'insolubilisation de l'hydroxyde d'aluminium lorsque l'on effectue sa précipitation par l'ammoniaque. L'hydroxyde d'aluminium joue le rôle d'une base vis-à-vis des acides forts et d'un acide vis-à-vis des bases fortes. Grâce à ses propriétés amphotères il donne aussi bien des sels d'aluminium que des aluminates. Fraîchement précipité, l'hydroxyde d'aluminium est facilement soluble dans les acides étendus.

A l'ébullition, les hyposulfites alcalins précipitent complètement l'hydroxyde d'aluminium.

Calcination. — La transformation de l'hydroxyde en oxyde anhydre Al_2O_3 nécessite une forte calcination. L'oxyde anhydre est à peine soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide nitrique. On arrive à le dissoudre après une longue digestion dans l'acide sulfurique sous l'action de la chaleur.

Pour attaquer et dissoudre l'alumine calcinée il suffit de la fondre avec du bisulfate de potassium, après fusion, le mélange complexe est facilement soluble dans l'acide sulfurique dilué.

Le phosphate d'aluminium est soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique, facilement soluble dans la lessive de soude ou de potasse.

A l'ébullition, en présence d'un acétate alcalin en milieu légèrement acétique, le phosphate d'aluminium précipite quantitativement. Le précipité ainsi obtenu est blanc gélatineux.

Le phosphate d'aluminium calciné est difficilement soluble dans les acides minéraux. Comme pour l'alumine on obtient sa dissolution totale en le fondant avec du bisulfate de potassium puis en le reprenant par un peu d'acide sulfurique dilué. Calciné à l'air tous les sels d'aluminium sont décomposés avec formation d'oxydes excepté les phosphates et les silicates.

Action de certains composés oxygénés sur la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. — Les acides tartrique, citrique, malique ; les sucres ; l'amidon, etc. forment avec l'aluminium des anions complexes qui empêchent sa précipitation par les réactifs habituels [ammoniaque, sulfure d'ammonium, etc.]. Si l'on veut obtenir sa précipitation il faut détruire les substances organiques qui entrent dans la constitution du complexe.

Réactions servant à l'identification de l'aluminium.

Formation de l'alun de césium (Behrens, 1887) (10). Les aluns sont des sulfates doubles, constitués par un sulfate de cation monovalent et un sulfate de cation trivalent. Ils cristallisent dans le système cubique, en octaèdres réguliers avec 24 molécules d'eau. Leur prototype est l'alun ordinaire répondant à la formule $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^3, \text{SO}_4\text{K}^2, 24\text{H}_2\text{O}$.

L'alun de césium, particulièrement peu soluble dans l'eau, a été utilisé pour la caractérisation de l'aluminium.

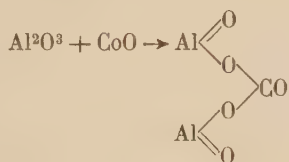
Réaction de Behrens. — L'alumine est dissoute dans l'acide

sulfurique puis additionnée d'un peu de chlorure de césium; il se forme des cristaux octaédriques limpides d'alun de césium.

Réaction à la Morine. — Extraite de *Morindus tinctoria* la Morine donne en solution alcoolique une fluorescence verte très sensible en présence de traces d'aluminium, — on obtient une phosphorence très sensible en éclairant fortement le mélange.

Les sels de glucinium et les terres rares ne donnent pas cette réaction, mais elle est facilement influencée par la présence du fer.

Bleu de Thénard. — Les composés d'aluminium chauffés au chalumeau avec du carbonate de sodium sur le charbon donnent un oxyde blanc, infusible, fortement lumineux, qui, humecté d'une solution de nitrate de cobalt et chauffé à nouveau donne une masse bleue infusible.



Réaction à l'alizarine [BEHRENS, 1887 (10)]. — A l'état de dissolution alcaline, l'aluminium se reconnaît au moyen d'une dissolution alcoolique d'alizarine que l'on traite par des vapeurs acétiques, il se développe dans ces conditions une teinte rose mais le fer donne la même réaction.

Réaction colorée au moyen du sel d'ammonium de l'acide aurine carbonique [HAMMET ET SOTTERY (44)]. — La réaction repose sur la formation d'une laque rouge avec l'acide aurine-tricarbonique. Le précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ est dissous dans HCl , on ajoute 5 centimètres cubes d'acétate d'ammonium 3N puis 5 centimètres cubes d'une solution à 0,1 pour 100 du sel d'ammonium de l'acide aurine-tricarbonique. Le mélange est ensuite rendu alcalin par NH_3 et CO_3Am^2 . Il se forme un précipité rouge. L'hydrate de chrome forme également une laque, mais elle est décolorée par NH_3 . Les alcalino-terreux donnent des précipités

rouges, décolorés par CO^2Am^2 . La silice, le plomb, l'étain, l'antimoine, le mercure, et le titane donnent des précipités blancs.

Le cadmium, le zinc, le nickel, le cobalt, le manganèse ne précipitent pas.

Réaction colorée de Kolthoff 1927 (34). — L'hydroxy 1-2-5-8 anthraquinone donne en solution faiblement acide une laque violet-pourpre avec les solutions d'aluminium, le cuivre et le fer gênent la réaction.

CHAPITRE TROISIÈME

MÉTHODES DE DOSAGE DE L'ALUMINIUM

On connaît un grand nombre de procédés pour séparer et doser l'aluminium, mais parmi ces méthodes il n'y en a que quelques-unes qui peuvent s'appliquer à sa détermination dans les substances biologiques. Lorsque l'on dose l'aluminium dans les cendres végétales on se trouve toujours en présence d'un certain nombre d'éléments dont il faut tenir compte, la présence de la silice, du fer, des phosphates, du calcium, du titane sont les principales causes de difficulté. Certaines techniques utilisées couramment pour doser l'aluminium dans d'autres produits n'ont de ce fait pas pu s'appliquer.

Ainsi, la méthode de STOCK (83) qui précipite l'alumine par un mélange d'iodure et d'iodate et dose l'iode mis en liberté est impossible en présence d'acide phosphorique. La méthode volumétrique de BAYER (9) ne donne que des résultats approximatifs. Les procédés de séparation du fer et de l'alumine dans lesquels on utilise les alcalis (potasse ou soude) pour dissoudre l'alumide tels que le procédé de H. ROSE (75), de S. BARFF (8), de CAMPREDON (28) ont l'inconvénient d'introduire malgré l'emploi de soude caustique pure des quantités d'aluminium sensibles et de plus la verrerie que l'on utilise au cours du dosage est attaquée ce qui fausse plus ou moins le résultat final. Les méthodes par électrolyse telle que celle de CLASSEN et LUDWIG (33) ou mieux celle de HOLLARD et BERTIAUX (49) qui est excellente lorsqu'il s'agit de doser des quantités relativement élevées d'aluminium, devient extrêmement délicate lorsqu'il s'agit de quantités minimales de métal. CARNOT, qui a vérifié cette méthode,

signale des pertes de 14 pour 100 pour des quantités d'alumine de 100 milligrammes.

Un certain nombre de méthodes utilisent des procédés basés sur l'emploi de produits organiques ; ainsi le procédé HINSKI et von KNORRE 1885 (47) emploie le nitroso-3-naphtol pour précipiter le fer et laisser l'alumine en solution ; cette technique est inapplicable au dosage de l'aluminium en présence d'acide phosphorique. La méthode de VIGNON (93) dans laquelle le fer est précipité par la triméthylamine ne s'applique, comme l'indique d'ailleurs l'auteur, d'une manière exacte qu'à la détermination du fer.

Quant aux méthodes ayant recours au cupterron comme la méthode gravimétrique de PINKUS et BELCHE (70) ou la technique colorimétrique de BROUCKÈRE et BELCHE (27) elles ne sont pas applicables à de petites quantités d'aluminium en présence de fer.

Les chercheurs qui ont fait des déterminations d'aluminium dans les substances biologiques se sont servis de méthodes différentes que l'on peut classer en trois catégories.

- A. Les méthodes gravimétriques,
- B. Les méthodes colorimétriques ;
- C. La méthode spectrographique.

A. — MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES

On peut grouper les différentes méthodes gravimétriques utilisées pour doser l'aluminium en présence de fer et d'acide phosphorique en plusieurs catégories.

- 1° L'aluminium est précipité à l'état d'alumine ;
- 2° L'aluminium est précipité à l'état d'alumine ou de phosphate d'aluminium en même temps que le fer et il est obtenu par *différence*.
- 3° L'aluminium est précipité à l'état de phosphate d'aluminium.

1° L'aluminium est pesé à l'état d'alumine.

L'HOTE (1887) (57) est l'un des premiers chercheurs qui indique

avec quelques précisions la technique qu'il a suivie pour doser l'aluminium dans les cendres du raisin et du vin : après avoir évaporé 250 centimètres cubes de vin dans une capsule de platine jusqu'à consistance sirupeuse il ajoute de l'acide sulfurique pur, la masse charbonne, noircit, puis devient blanche. Les cendres ainsi obtenues sont attaquées par l'acide nitrique à chaud, puis on ajoute à la solution du nitromolybdate d'ammoniaque, le précipité de phosphomolybdate qui se forme à l'ébullition est filtré, et lavé. Dans la liqueur filtrée on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium en excès qui maintient le molybdène en solution et laisse précipiter le fer et l'alumine. Ce précipité mixte recueilli sur un filtre est chauffé à l'air libre dans une nacelle de platine. Pour séparer le fer de l'alumine L'HOTÉ utilise la méthode de SAINTE-CLAIRE DEVILLE (76) combinée à celle de RIVOT (73) basée sur la réduction du sesquioxyde de fer par l'hydrogène et son élimination par volatilisation à l'état de perchlorure de fer : la nacelle est chauffée au rouge dans un courant d'hydrogène, l'oxyde de fer seul est réduit. On fait passer ensuite un courant de gaz chlorhydrique tout en maintenant au rouge. Le fer se volatilise. Le résidu blanc qui reste dans la nacelle est constitué par de l'alumine pouvant contenir des traces de silice ; pour éliminer celles-ci, le résidu est recueilli avec de l'acide fluorhydrique et une goutte d'acide sulfurique puis chauffé au rouge vif. L'alumine qui reste est ensuite pesée. On constate que c'est bien de l'alumine en la calcinant sur un charbon au chalumeau avec une goutte de nitrate de cobalt.

Au moyen de cette méthode L'HOTÉ effectue entre autres des dosages dans le vin et il trouve 0^{gr},036 d'alumine par litre de vin.

Sa méthode est intéressante, mais elle est fort longue ; d'autre part, d'après FRÉSENUS (42) elle est surtout recommandable lorsqu'il y a peu de fer et beaucoup d'alumine et surtout s'il y a peu d'acide phosphorique en présence de beaucoup d'oxydes, comme dans les minerais de fer et dans les terres rares mais ce n'est pas le cas des matières végétales. PELLET et FRIBOURG (68) qui ont essayé d'utiliser ce procédé remarquent également que l'on retrouve dans l'alumine un peu du molybdène que l'on a introduit pour éliminer l'acide phosphorique.

La méthode de Chancel (29). CHANCEL a proposé une méthode

intéressante que nous avons essayé d'utiliser. Elle consiste essentiellement à précipiter l'alumine par l'hyposulfite de sodium ; après une longue ébullition (il faut que tout SO^2 soit chassé) on filtre, on lave le précipité qui est constitué par de l'alumine et du soufre, on calcine ce résidu, le soufre est ainsi éliminé puis l'alumine est pesée.

Les résultats que nous avons obtenus de cette manière sont inconstants. L'erreur varie entre 3 et 15 pour 100 ; dans les conditions nécessaires à la réduction du fer et à son maintien en dissolution la précipitation de l'alumine est incomplète et même après une ébullition prolongée on en retrouve encore en dissolution après la filtration du précipité d'alumine et de soufre.

2° L'aluminium est dosé par différence.

H. ROSE dans son traité d'analyse, 1862, indique déjà un procédé qui consiste à précipiter simultanément le sesquioxyle de fer avec l'alumine. La combinaison est calcinée, pesée, puis elle est dissoute dans l'acide chlorhydrique ; le fer est réduit par du zinc métallique et dosé ensuite au moyen du permanganate de potassium ; l'alumine est obtenue par différence. ANDRLICK (4) propose un procédé encore plus grossier dans lequel le fer et l'aluminium sont précipités à l'état de phosphates. D'après cet auteur le précipité obtenu peut être compté pour la moitié comme phosphate, l'autre moitié constitue l'oxyde de fer et d'alumine. Ces méthodes ont été par la suite modifiées ; on a dosé séparément avec des procédés divers l'acide phosphorique d'une part et le fer d'autre part. L'alumine est ainsi toujours obtenue par différence, mais d'une façon peu précise. D' A. P. TRÉADWELL (90), M. F. HOFFMAN (48), M. B. TOLLENS (88) proposent différentes techniques se rapportant à l'évaluation de l'acide phosphorique et du fer contenus dans le précipité initial.

Parmi les auteurs qui ont utilisé des procédés basés sur ces principes pour évaluer l'aluminium présent dans les substances végétales :

YOSHIDA, 1887 (101) étudiant certaines plantes des environs de Tokio dose l'aluminium de la manière suivante : la calcination des matières est faite au four à moufle, les cendres sont reprises par de l'acide chlorhydrique qui est ensuite évaporé à sec ; le

résidu est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué. Le filtrat presque neutralisé est additionné d'acétate d'ammoniaque. Le précipité qui se forme est recueilli par filtration dans une capsule de platine. On le redissout dans la soude. Après acidification par l'acide chlorhydrique, on introduit de l'ammoniaque jusqu'à précipitation. Le précipité, ainsi obtenu, lavé, séché et calciné, est considéré comme étant du phosphate d'aluminium. Dans une autre portion l'acide phosphorique est dosé par précipitation au moyen de phosphomolybdate d'ammoniaque.

Cette méthode est très imprécise par suite de l'élimination insuffisante du fer, d'autre part ce que Yoschida dose comme phosphate d'aluminium doit être un mélange de phosphate d'aluminium et d'alumine, tout le calcul se trouve ainsi faussé ; notons encore que la calcination de la matière sèche ainsi qu'il l'effectue n'est pas suffisante, l'incinération faite en une seule fois laisse des particules charbonneuses insolubles ou si l'on chauffe davantage provoque la formation de pyrophosphates insolubles également.

Voici quelques chiffres donnés par Yoschida :

Soja.	0,053	pour 100 d'alumine dans les cendres	
Pois (cotylédons). . .	0,000	—	—
Pois.	0,026	—	—
Phaseolus radiatus. .	0,096	—	—
Riz.	0,164	—	—
Blé.	0,106	—	—
Orge.	0,140	—	—

GONNERMANN (1918) (43) fait une série de dosages sur des substances d'origine animale et donne quelques chiffres sur la teneur en aluminium du pain et de la farine. Il expose sa méthode sans cependant indiquer clairement les différents stades de sa technique. Il dit ainsi au début de sa méthode de dosage : « Le précipité mélangé d'oxyde de fer et d'alumine est lavé avec de l'eau chaude à fond, séché à 110°, pesé après refroidissement dans un dessiccateur, on a ainsi le poids d'alumine et d'oxyde de fer » mais il ne nous indique pas comment il a obtenu ce précipité. Après l'avoir pesé il le dissout dans l'acide sulfurique chaud et dans cette liqueur il titre le fer au moyen du permanganate ; il obtient l'alumine par différence. Nous voyons que ce procédé est tout à fait défectueux, il ne tient pas compte de la silice, ni du calcium

présents dans le mélange. Quant aux phosphates il indique ensuite comment il opère en leur présence, mais dans le procédé qu'il donne et qui tient compte des phosphates il dose avec l'aluminium tout le fer présent.

Nous n'insisterons pas davantage sur ce travail qui d'ailleurs est fait surtout sur des substances animales.

La détermination de l'aluminium par différence a été reprise ces dernières années. Actuellement elle est utilisée couramment aux Etats-Unis par l'Association officielle des chimistes agricoles. Évidemment, la technique initiale a été modifiée, on a pris des précautions de façon que la destruction de la matière organique soit faite dans de bonnes conditions. Les modifications ont surtout porté sur le dosage du fer et sur celui de l'acide phosphorique. Ces deux éléments ont été déterminés au moyen de procédés plus exacts ce qui a permis une évaluation plus précise de l'aluminium ; cependant malgré les améliorations il s'agit toujours d'une détermination de l'aluminium par différence.

Voici la méthode de dosage adoptée aux États-Unis par *The Association of official Agricultural Chemist* (6). La destruction de la matière organique se fait dans un ballon de KJELDAHL avec de l'acide nitrique concentré et de l'acide sulfurique concentré. Le résidu est dissous dans l'eau jusqu'à un volume déterminé. Dans une partie de cette solution on introduit un excès de phosphate de sodium puis on précipite tous les phosphates par l'ammoniaque. Le précipité est redissous dans la même liqueur avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On introduit alors un excès d'acétate d'ammonium à 50 pour 100 et un peu d'acide acétique. Le mélange est chauffé à 50°, dès que le précipité se forme, on le recueille puis après filtration il est séché, calciné et pesé. Sur une autre portion de la solution initiale on détermine le fer par la méthode ZIMMERMAN-RHEINHARDT (102). On calcule le phosphate d'aluminium par différence.

STEEL (82) utilise cette méthode mais dose le fer par la méthode de MIXER et DU BOIS (62) qui n'est qu'une modification de la méthode Zimmerman-Rheinhardt, il s'agit toujours d'un dosage au permanganate.

Un travail important a été fait dernièrement au moyen d'une méthode analogue.

SCHAEFFER G., FONTÈS G., LE BRETON E., OBERLING C., THIVOLLE L., 1928 (78) publient un mémoire : « Recherches physiologiques sur les Levains minéraux. » Ils utilisent la même technique en y apportant des modifications. La destruction de la matière organique est faite dans un Kjeldahl avec de l'acide nitrique et un peu d'eau oxygénée en présence d'un gramme de nitrate de magnésie ; on chauffe jusqu'à 300° puis on évapore à sec. La masse charbonne, entre en ignition. Lorsque la réaction est terminée on ajoute 10 centimètres cubes d'acide nitrique pour blanchir les cendres, celles-ci sont dissoutes après évaporation à sec, dans de l'eau régale. On filtre la silice insoluble et le filtrat est amené à un volume déterminé. Une partie aliquote de la solution diluée des cendres est neutralisée. On lui ajoute à l'ébullition 5 centimètres cubes d'acide acétique glacial, puis 30 centimètres cubes d'acétate d'ammonium à 20 pour 100 et finalement 20 centimètres cubes de phosphate d'ammonium à 25 pour 100. Le précipité obtenu est recueilli sur un petit filtre sans cendres, et lavé sommairement avec un peu d'eau chaude, on le redissout immédiatement au moyen de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué. On procède alors à une deuxième précipitation analogue à la première.

Le filtre encore humide est incinéré en s'aidant du chalumeau, puis il est pesé. Ce complexe est dissous dans l'acide sulfurique puis sur une portion de cette solution on dose le fer par la micro méthode, molybdo-manganométrique de FONTÈS et THIVOLLE (41).

Sur une autre partie aliquote de la solution des cendres, on dose le phosphore par la méthode volumétrique de NEUMANN-GREGERSEN (66) ; connaissant ainsi la quantité de phosphore et de fer on calcule l'aluminium par différence.

Cette technique est un perfectionnement des méthodes précédentes dans lesquelles l'aluminium est obtenu par différence, elle leur est supérieure car elle utilise des procédés de dosage du fer et du phosphore plus exacts ce qui permet une détermination plus précise de l'aluminium. Cependant, malgré toute l'habileté des opérateurs, les erreurs expérimentales inhérentes à chacune des mesures viennent s'additionner et les résultats peuvent ainsi se trouver faussés.

3° L'aluminium est précipité à l'état de phosphate d'aluminium.

Méthode de CARNOT (1891) (30). La méthode donnée par Carnot pour la recherche et le dosage de très petites proportions d'aluminium dans les fontes et les aciers est une modification du procédé de Chancel. L'élimination du fer est faite comme dans cette dernière méthode, par réduction du fer ferrique en fer ferreux au moyen de l'hyposulfite de sodium, mais ensuite au lieu de précipiter l'aluminium sous forme d'alumine il le précipite sous forme de phosphate d'aluminium.

Technique. — La solution chlorhydrique contenant l'alumine est neutralisée d'abord par l'ammoniaque, ensuite par le carbonate de sodium en laissant une légère acidité. On ajoute à froid l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration totale de la solution, il ne reste alors plus de sels ferriques ; on introduit dans cette liqueur 2 à 3 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de sodium et 20 centimètres cubes d'une solution d'acétate de sodium, puis on chauffe à l'ébullition pendant trois quarts d'heure, il faut que tout l'anhydride sulfureux soit éliminé. On filtre, puis le précipité lavé à l'eau bouillante est dissous dans 10 ou 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi. Pour insolubiliser la silice on évapore à sec et le résidu est maintenu une heure à 100°. On reprend par de l'acide chlorhydrique dilué en chauffant pour dissoudre le phosphate d'aluminium toujours mélangé d'un peu de fer. On filtre ; la silice reste sur le filtre. Le filtrat est alors additionné de 100 centimètres cubes d'eau froide et l'on renouvelle la précipitation du phosphate d'aluminium comme la première fois.

Le précipité obtenu sera cette fois-ci recueilli sur un petit filtre sans cendres, lavé à l'eau bouillante, séché, calciné et pesé. 1 gramme de phosphate d'aluminium renferme 0,2213 d'aluminium pur.

Cette méthode qui donne d'excellents résultats entraîne cependant quelques causes d'erreur lorsqu'il s'agit de déterminer de très petites quantités d'aluminium. En effet, le fer n'est pas toujours entièrement éliminé, il arrive fréquemment que le résidu final après la calcination au lieu d'être bien blanc soit rose, cette coloration est due au fer qui a été entraîné par le précipité de

soufre et de phosphate d'aluminium. Le soufre se trouve en plus ou moins grande quantité, il disparaît par la calcination mais il a pu enrober au cours de la précipitation des traces de fer.

La méthode de Chancel-Carnot plus ou moins modifiée a été utilisée par différents auteurs.

BERTHELOT et ANDRÉ, 1893 (13), utilisent déjà ce procédé dans les recherches qu'ils font sur la présence de l'aluminium dans les plantes. Ils modifient la fin du dosage, au lieu de peser directement le phosphate d'aluminium formé, ils dosent l'acide phosphorique par le phosphomolybdate, puis ils précipitent, dans le liquide qui reste, l'aluminium sous forme d'alumine. Voici leur technique : On incinère la plante dans une atmosphère oxydante, on pèse les cendres puis on les traite à sec par NO^3H étendu et pour éliminer la silice on évapore à sec. Le résidu est dissous dans l'acide nitrique dilué. Après filtration, la liqueur azotique neutralisée par du carbonate de sodium est additionnée à froid d'hyposulfite de sodium. On porte à l'ébullition, le soufre, le phosphate d'aluminium et l'alumine précipitent, le fer reste en solution. On filtre, le précipité est ensuite dissous dans l'acide nitrique dilué puis traité par le molybdate d'ammoniaque. Après 24 heures on sépare le phosphomolybdate et l'on dose le phosphore par des moyens connus. Le liquide molybdique filtré contient l'alumine, on neutralise exactement par l'ammoniaque, on ajoute un sel d'ammoniaque et l'on porte à l'ébullition. L'alumine précipitée est recueillie sur un filtre, on la redissout 2 fois avec précipitations consécutives par l'ammoniaque, puis on la pèse. Dans le liquide contenant l'hyposulfite de sodium on peut doser le fer et ensuite le calcium.

BERTHELOT et ANDRÉ ont ainsi dosé l'aluminium, le fer, l'acide phosphorique, et le calcium de plantes cultivées dans des pots. Voici les chiffres qu'ils donnent pour l'aluminium :

Racine de liseron..	3,88	pour 100 d'alumine dans les cendres.
Racine de chiendent..	2,82	— —
Feuilles de lupin..	0,037	— —
Feuilles de tilleul..	0,0025	— dans les feuilles séchées,

Ces résultats conduisent ces auteurs à émettre l'idée que l'aluminium est absorbé par les racines et arrêté aussitôt après son

absorption et sa fixation par les parties souterraines de la plante ; il ne parvient aux feuilles qu'en doses minimes.

La méthode employée par BERTHELOT et ANDRÉ est infiniment supérieure à celles employées par tous leurs devanciers, on peut cependant faire quelques réserves, ainsi l'introduction de molybdate d'ammonium pour éliminer l'acide phosphorique laisse dans la solution du molybdène dont de petites quantités peuvent se retrouver dans le précipité d'alumine, d'autre part pour obtenir finalement une pesée d'alumine qui ait une valeur il faut que la prise d'essai des échantillons examinés soit assez élevée, les racines du liseron, du chiendent, de la luzerne que choisissent ces auteurs sont des racines longues et filamenteuses, malgré les soins minutieux qui ont pu être pris, il semble qu'il soit impossible de ne pas entraîner des parcelles de terre dans de semblables dosages et si la prise d'essai est faible, des traces minimes suffisent à fausser entièrement la détermination.

PELLET et FRIBOURG (68) vérifient la méthode de Carnot. Il ressort de leurs essais que cette méthode peut très bien s'appliquer à des dosages d'aluminium dans des cendres végétales. Ils effectuent des dosages sur des mélanges de sels et ils retrouvent sensiblement tout l'aluminium introduit. Leur erreur est environ de 2 pour 100 pour 100 milligrammes d'alumine.

Au moyen de cette méthode ils ont effectué des dosages dans les différentes parties de la canne à sucre et dans les lycopodes, ils ont trouvé les résultats suivants :

Cannes (tiges). . .	0,03 à 0,05 pour 100 d'alumine dans les cendres.
Lycopodes.	9,90 pour 100 d'alumine dans les cendres.

La méthode de Chancel-Carnot a été également utilisée aux États-Unis ; en 1912 SCHMIDT et HOAGLAND (79) faisant des recherches sur les matières biologiques publient une « nouvelle méthode de dosage de l'aluminium », cette méthode est la méthode de Carnot*. Ils utilisent cette technique pour faire des dosages sur des liquides organiques d'origine animale, ils n'ont pas fait de dosages sur des substances végétales mais leur méthode est

* La seule modification que l'on puisse noter consiste dans l'emploi de sels d'ammonium au lieu de sels de sodium.

constamment citée dans la littérature par d'autres auteurs qui la discutent, cela prête à confusion puisqu'il s'agit simplement d'une méthode déjà connue.

B. — MÉTHODES COLORIMÉTRIQUES.

Les deux méthodes colorimétriques que nous allons exposer sont très récentes —, elles ont été publiées aux États-Unis en 1929, et les auteurs les ont appliquées à la recherche et au dosage de l'aluminium dans des substances animales et végétales. Ces travaux parus alors que nous avions entrepris depuis longtemps des recherches portant sur des matières analogues nous ont semblé intéressants.

Méthode à l'alizarine.

C'est BEHRENS, 1887 (10) qui indique le premier la réaction colorée que fournit l'aluminium en présence d'une dissolution alcoolique d'alizarine que l'on traite par des vapeurs acétiques. ATACK, 1915 (5) (A new reagent for the detection and colorimetric estimation of Aluminium), reprend cette réaction et l'applique à l'estimation quantitative de l'aluminium. *Principe* : L'alizarine S en solution à 0,1 pour 100 qui est jaune pâle en présence d'un acide et rouge en présence d'une base est ajoutée (1 centimètre cube) à 5 centimètres cubes de la solution acide ou neutre du sel d'aluminium ; on introduit de l'ammoniaque jusqu'à alcalinité, on fait bouillir un moment et après refroidissement on ajoute de l'acide acétique dilué. Si l'on voit apparaître à ce moment un précipité ou une coloration rouge, on a une indication certaine de la présence de l'aluminium. Les sels de calcium de strontium, de baryum, de zinc et de magnésium ne gênent pas la réaction. La présence de grandes quantités de chrome, de fer et de phosphates peut, dit-il, gêner l'estimation quantitative. La précipitation de ces métaux est empêchée par la présence de glycérol dans la solution. *Technique* : La solution dans laquelle on veut doser l'aluminium est

acidifiée avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on ajoute 10 centimètres cubes de glycérol, 5 centimètres cubes d'alizarine à 1 pour 100, on complète le volume à 40 centimètres cubes, on alcalinise légèrement et après cinq minutes d'attente on acidifie avec de l'acide acétique jusqu'à ce que la coloration soit stable, on complète à 50 centimètres cubes et l'on effectue une comparaison avec un étalon préparé d'avance. Les quantités propices à ce dosage se trouvent entre 0^{mg},005 et 0^{mg},05.

Nous ne critiquerons pas cette méthode, elle a déjà été violemment discutée car la présence de fer suffit même à l'état de trace à masquer la réaction.

UNDERHILL F. P., PETERMAN F. I. 1929 (92), ont repris cette technique et ont essayé de la mettre au point. Avec cette méthode modifiée ils ont fait des recherches nombreuses sur des matières biologiques, des tissus animaux et surtout des tissus humains et un certain nombre de dosages sur des substances d'origine végétale.

Ils modifient la méthode principalement sur trois points : 1° Élimination du fer ; 2° Ils ajustent la réaction à un pH déterminé ; 3° Ils fixent la durée pendant laquelle doit se développer l'intensité de la coloration. Pour l'élimination du fer, ils utilisent un procédé dont ils ne signalent d'ailleurs pas l'origine mais qui a été trouvé par HANRIOT, 1892 (45) et qui consiste essentiellement à épuiser la solution contenant le fer et l'aluminium avec de l'éther en présence d'un sulfocyanate alcalin ; tout le fer passe dans l'éther, et l'aluminium reste en solution. Ils ajustent le pH du milieu à pH 3,8-3,6 car la coloration rouge attribuée à la présence de l'aluminium au-dessus de ce pH est simplement provoquée par l'alcalinité du milieu en présence d'alizarine. Atack attend 5 minutes pour évaluer la coloration, or elle augmente en intensité pendant 24 heures. Ces auteurs indiquent encore d'autres modifications de détails. Voici leur *technique* : Les cendres des tissus sont dissoutes dans 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 pour 100 et le volume complété à 50 centimètres cubes. On prélève 5 centimètres cubes de cette liqueur, on y ajoute de 0,1 à 1 centimètre cube de sulfocyanate d'ammonium à 60 pour 100, le sulfocyanate ferrique formé est alors éliminé par agitation avec de l'éther introduit par fraction de 10 centimètres cubes. Cet éther est ensuite éliminé par succion. La solution incolore

privée de fer est placée dans une fiole jaugée de 25 centimètres cubes, on y ajoute 2^{cc},5 d'un mélange de glycérol et d'acide citrique et une seule goutte de sulfonate d'alizarine mono-sodé comme indicateur. On neutralise avec de l'ammoniaque gazeux jusqu'à ce que la coloration devienne plus rouge que jaune. On introduit alors 0,5 centimètre cube d'une solution de sulfonate d'alizarine monosodé à 0,5 pour 100 en même temps que 0,2 centimètre cube d'ammoniaque. On laisse reposer pendant 24 heures, puis on ajoute 0,5 centimètre cube d'acide acétique cristallisable, on complète à 25 centimètres cubes avec de l'eau distillée, et après agitation on compare avec les solutions étalons préparées en même temps. Il est nécessaire de préparer plusieurs étalons car la coloration donnée par le complexe alumine-alizarine n'est pas exactement proportionnelle à la concentration d'aluminium de la solution. Cette méthode est très sensible et permet de déterminer des quantités d'aluminium de 0^{mgr},00025, c'est entre 0^{mgr},0005 et 0^{mgr},005 que l'on effectue les meilleurs dosages. UNDERHILL F. P., PETERMAN F. I., GROSS E. G., KRAUSE A. C. (91) font au moyen de cette technique quelques dosages dans le règne végétal.

Pois.	0 ^{mgr} ,65	pour 100 grammes de matière fraîche.	
Betterave pelée.	0 ^{mgr} ,48	—	—
Blé.	0 ^{mgr} ,26	—	—
Laitue (tête).	1 ^{mgr} ,18	—	—
Oignons (pelés).	4 ^{mgr} ,31	pour 100 grammes de matière fraîche.	
Pommes de terre (pelées).	0 ^{mgr} ,97	—	—
Cerises.	3 ^{mgr} ,49	—	—
Oranges (pelées).	0 ^{mgr} ,088	—	—
Pêches (pelées).	0 ^{mgr} ,88	—	—

Les chiffres que nous trouvons dans ce travail sont calculés uniquement par rapport à la matière fraîche. Il est difficile de les comparer avec d'autres chiffres, selon l'époque à laquelle les matières sont récoltées la quantité d'eau est très variable. D'autre part, les échantillons sont préparés du point de vue uniquement comestible, les fruits sont pelés, les oignons également, on ne sait pas exactement quelle partie est éliminée. Quant à la méthode de dosage utilisée, malgré les modifications apportées, elle ne nous apparaît pas rigoureuse, or du moment qu'elle décèle des quantités aussi minimes que 0^{mgr},00025, il suffit de très peu

de chose pour fausser totalement les résultats. Le fer à l'état de traces (et l'épuisement par l'éther n'est pas toujours absolu) donne exactement la même coloration, la présence d'autres éléments est également gênante ainsi, le manganèse donne aussi une coloration rouge avec l'alizarine, or nous savons depuis les travaux de G. Bertrand et Rosenblatt (21) que cet élément est présent dans un grand nombre de substances végétales.

La nécessité d'avoir des étalons contenant exactement la quantité d'aluminium contenue dans la prise d'essai oblige à faire simultanément de nombreux étalons ce qui allonge beaucoup les opérations.

Les auteurs d'ailleurs se sont contentés de faire environ une dizaine de dosages dans des plantes.

Méthode à l'acide aurintricarbonique.

Le principe de cette technique a été indiqué par HAMMETT ET SOTTERY, (44) l'aluminium en présence d'un sel alcalin de l'acide aurintricarbonique donne une laque rouge qui peut servir à le caractériser.

MYERS V. C., MULL. S. W., MORRISON et DEMPSIE B. (64) utilisent cette réaction et l'appliquent au dosage quantitatif de l'aluminium. *Technique* : Les auteurs détruisent la matière organique par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide perchlorique. Le liquide qu'ils obtiennent est clair comme de l'eau avec un léger dépôt blanc. La quantité d'aluminium à doser doit être toujours sensiblement la même, par conséquent selon la teneur présumée en aluminium on prélève une fraction convenable de la solution. La présence du fer favorisant la précipitation ultérieure de l'alumine, si le tissu examiné est pauvre en fer on ajoute à la solution 1 milligramme de fer ferrique. Après dilution de la solution on neutralise avec de l'ammoniaque (en présence de rouge de méthyle), puis on précipite avec de l'acétate d'ammoniaque. Le précipité recueilli est dissous aussi complètement que possible dans 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique 6N, puis la liqueur est diluée et additionnée d'acide acétique cristallisable et de 5 centimètres cubes de soude 6N. Il se forme un précipité que l'on recueille, dans un tube de Nessler, avec un peu d'eau distillée. C'est sur cette solution dans laquelle on ajoute

1 centimètre cube d'acide chlorhydrique et 0^{cm³},75 d'acide acétique que l'on effectue la coloration. On introduit dans cette liqueur une solution à 0,1 pour 100 du sel d'ammonium de l'acide aurin-tricarbonique dans la proportion de 1 centimètre cube pour chaque centième de milligramme supposé présent dans la liqueur, puis on agite, il se forme dans cette solution une laque rouge. On neutralise avec un mélange de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque, 5 centimètres cubes de ce mélange doivent amener le pH de la solution aux environs de pH 7.3 (la quantité peut d'ailleurs être modifiée, si cela est nécessaire). Le mélange est agité dans des conditions toujours comparables pour que le dégagement de CO² soit toujours le même, puis on compare le tube avec des tubes étalons préparés simultanément et contenant des doses connues d'aluminium. Cette méthode s'applique pour des quantités d'aluminium ne dépassant pas 0^{mgr},1 (les auteurs opèrent de préférence sur 0^{mgr},06).

YOË ET HILL (99) qui ont voulu utiliser cette méthode pour la détermination de l'aluminium dans les eaux naturelles démontrent que l'intensité de la coloration augmente jusqu'à une certaine limite, lorsque la température croît. La coloration varie aussi avec la durée de la réaction et avec les quantités d'aluminium, d'acide chlorhydrique et d'acétate d'ammonium présents dans le mélange. WINTER O. B., THRUN W. E., BIRD O. D. (96) essayent de mettre cette technique au point puis ils l'utilisent pour faire une série de dosages sur des matières végétales. Ils étudient les conditions dans lesquelles on peut obtenir la coloration d'une manière constante et régulière. Ils déterminent le pH pour lequel ils obtiennent le maximum de coloration; ils le mesurent colorimétriquement au moyen de rouge de phénol et ils estiment que c'est pour un pH de 4,5 qu'ils obtiennent le maximum de la coloration. Ils étudient aussi les autres conditions qui peuvent intervenir dans l'intensité de la coloration et concluent que le maximum de coloration a lieu à un pH de 4,5 à une température de 80°, pendant 10 minutes, avec une addition d'acétate d'ammonium de 5 centimètres cubes (acétate 5N) dans une solution ayant un volume de 25 centimètres cubes et contenant 0^{mgr},04 d'Al.

Au moyen de cette technique ainsi précisée WINTER O. B. ET BIRD O. D. (95) font une série de dosages sur des substances

utilisées comme denrées alimentaires. Les échantillons sont préparés comme ils le seraient pour être mangés, disent-ils, les impuretés sont éliminées autant que possible par lavage et grattage. La destruction s'effectue au four électrique dans une capsule de platine, le résidu insoluble est traité avec du carbonate de potassium jusqu'à fusion, puis après refroidissement tout est dissous dans l'acide chlorhydrique. On élimine la silice par déshydratation, le fer est ensuite oxydé par l'acide nitrique.

Sur cette solution les auteurs appliquent la méthode de MYERS-MULL-MORRISON modifiée. Ils font par ce moyen 76 dosages sur des matières végétales, puis ils spécifient que n'ayant pas pris de précautions spéciales pour éliminer les impuretés qui se trouvaient à la surface des échantillons ils font quatre nouveaux dosages sur quatre matières différentes parfaitement lavées et bien débarrassées des poussières extérieures. Nous sommes surpris de constater que ces auteurs ont effectué un si grand nombre d'analyses avec une méthode qui nécessite des soins minutieux et qui pour donner des résultats exacts doit s'effectuer dans des conditions très précises, sans avoir au préalable lavé *tous les échantillons soigneusement*. Evidemment ces auteurs se sont placés uniquement au point de vue alimentaire, mais alors on ne peut pas se baser sur leurs résultats pour conclure que le végétal lui-même contient les quantités d'aluminium qu'ils indiquent, on peut simplement conclure que les substances que nous mangeons avec les poussières et les impuretés qu'elles entraînent, contiennent de l'aluminium. De leurs chiffres nous ne retiendrons que ceux se rapportant aux quatre échantillons bien lavés :

Pommes.. . . .	5 ^{mg} r,2	d'aluminium par kilogramme de matière sèche.	
Betterave. . . .	5 ^{mg} r,9	—	—
Pommes de terre..	4 ^{mg} r,2	—	—
Carottes.. . . .	22 ^{mg} r,8	—	—

Leur méthode de dosage est intéressante, nous ne l'avons pas essayée, c'est une méthode colorimétrique, et elle vaut ce que valent en général les méthodes colorimétriques même les meilleures. La détermination est impossible si au début on n'arrive pas à dissoudre la substance dans l'acide chlorhydrique même après dilution avec 5 centimètres cubes, — le résultat est également faussé si le fer précipité par la soude donne un volume de

plus de 3 centimètres cubes après centrifugation. La correction qu'ils font subir à leurs dosages à cause de la contamination qui se fait durant la destruction est-elle suffisante? — elle semble bien minime si l'on considère le nombre d'opérations et le nombre de réactifs nécessaires au cours du dosage.

C. — MÉTHODE SPECTROGRAPHIQUE

La très grande sensibilité de la méthode spectroscopique a naturellement incité de nombreux savants à utiliser le spectrographe pour résoudre la question biologique de la présence de l'aluminium dans les êtres vivants. En parcourant ces travaux, on est surpris de constater d'importantes divergences d'opinions entre les auteurs. La sensibilité et la fidélité de l'analyse spectrale évitent habituellement de semblables controverses. Certains auteurs tels que DEMARÇAY, 1900 (38), KAHLENBERG ET CLOSS, 1929 (52) ont affirmé la présence des raies limites de l'aluminium dans les spectres qu'ils ont obtenus en analysant des cendres végétales et animales. MC COLLUM., O. S. RASK ET E. BECKER (35) s'élèvent contre ces conclusions car ils n'ont pas le plus souvent trouvé dans leurs spectres les raies limites de l'aluminium. Ils accusent même KAHLENBERG et CLOSS d'être les auteurs d'une erreur grossière par laquelle ils auraient confondu les raies de l'aluminium correspondant aux longueurs d'ondes 3944 Å° et 3961 Å° avec celles du calcium correspondant à 3968 Å° et 3934 Å°.

KAHLENBERG et CLOSS ont naturellement refait des expériences pour se libérer de cette accusation et ils ont obtenu des spectres d'arc présentant nettement les raies de l'aluminium. On ne peut pas se faire une opinion en examinant les spectres publiés par les divers auteurs car les reproductions phototypiques sont assez mauvaises.

Tout dernièrement (janvier 1931) Rask a repris cette étude avec DEE TOURTELLOTTE (89) en apportant à leurs expériences un peu plus de soins.

Ils montrèrent ainsi qu'en utilisant comme mode d'excitation

l'étincelle ainsi que RASK l'avait fait lui-même avec MC. COLUM et O. S. BECKER la sensibilité est très diminuée par les traces de carbone non détruit pouvant persister dans les cendres, l'excitation par l'arc élimine par contre cette cause d'erreur. KAHLENBERG et CLOSS avaient déjà noté que l'allumage de l'étincelle a plus de chance que celui de l'arc de faire perdre une partie des cendres par projections. DEE TOURTELLOTTE et RASK à la suite de ces constatations font des déterminations biologiques qui les amènent à des conclusions en accord avec celles de KAHLENBERG et CLOSS. ils trouvent en effet de l'aluminium dans quelques échantillons animaux et dans les 2 échantillons végétaux qu'ils ont étudiés. Ces auteurs essayent même de faire une estimation quantitative de l'aluminium présent dans les matières biologiques, mais, cette appréciation quantitative est très délicate et leurs chiffres varient de 0,05 à 2 milligrammes par kilogramme de matière fraîche.

A part deux chiffres se rapportant aux végétaux DEE TOURTELLOTTE et RASK indiquent surtout des résultats se rapportant aux rats. Ces travaux demandent confirmation et extension et ces auteurs eux-mêmes se proposent de poursuivre cette étude.

DEUXIÈME PARTIE

PRÉSENCE ET RÉPARTITION DE L'ALUMINIUM DANS LE RÈGNE VÉGÉTAL

CHAPITRE QUATRIÈME

MÉTHODE DE DOSAGE UTILISÉE DANS CE TRAVAIL

La méthode de séparation de l'aluminium d'après le procédé de Chancel-Carnot permet d'effectuer le dosage de cet élément lorsqu'on se trouve en présence de fer. C'est le cas général qui se présente si l'on effectue le dosage de l'aluminium dans les cendres d'une matière végétale. Nous avons utilisé ce procédé en le modifiant de façon à éliminer les causes d'erreur.

1° PRINCIPE. — L'aluminium peut être précipité intégralement à l'état de phosphate neutre (précipité blanc gélatineux) par ébullition dans une liqueur faiblement acétique en présence d'un acétate alcalin et d'un phosphate alcalin. Le phosphate ferrique précipite dans les mêmes conditions mais le cation ferreux par contre ne donne pas cette réaction : il ne précipite pas en milieu acétique en présence d'un acétate alcalin.

Se basant sur ces faits, après avoir éliminé tous les autres métaux on transforme le fer à l'état ferreux par un réducteur énergétique, puis on précipite le phosphate d'aluminium, en évitant

soigneusement la réoxydation du fer. Le précipité de phosphate d'aluminium est lavé, séché, calciné et finalement pesé.

Cette technique a l'avantage de permettre un dosage direct de l'aluminium alors que d'autres méthodes que nous avons déjà décrites obtiennent le poids d'aluminium par différence entre le poids total des phosphates d'une part et les quantités de fer et d'acide phosphorique dosés d'autre part par des titrages successifs.

La méthode que nous utilisons est de plus une méthode pondérale et la pesée finale est une pesée de phosphate d'aluminium dont le poids est égal à cinq fois le poids d'aluminium contenu dans la prise d'essai ce qui permet d'atteindre une précision plus grande dans la détermination de petites quantités du métal.

A. — OPÉRATIONS EFFECTUÉES AU COURS DU DOSAGE.

- 1° Incinération de la matière sèche;
- 2° Élimination de la silice;
- 3° Précipitation des phosphates de fer, d'aluminium et de calcium. Élimination du calcium;
- 4° Réduction du fer et précipitation de l'aluminium;
- 5° Calcination et pesée.

1° INCINÉRATION. — Pour effectuer la destruction de la matière organique nous avons suivi la technique indiquée par G. BERTRAND (23). Les échantillons prélevés et préparés avec les précautions que nous indiquerons plus loin (p. 52) sont séchés puis soumis à la calcination. On opère l'incinération à la plus basse température possible. Pratiquement on ne doit pas dépasser le rouge sombre. Dès que la carbonisation de la matière organique est totale, on laisse refroidir, puis on traite la masse carbonieuse par un peu d'eau chaude légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique. Les sels alcalins et les phosphates qui enrobent le charbon se dissolvent. On décante le liquide sur un petit filtre et le résidu insoluble est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude, le filtrat et les eaux de lavages sont recueillis dans une fiole conique. Le filtre et son contenu placés dans la capsule sur

le résidu charbonneux sont desséchés doucement à l'étuve puis on incinère le tout à nouveau. Cette fois-ci on n'a plus à craindre la fusion des sels alcalins et l'on peut chauffer davantage. Le charbon disparaît rapidement laissant un résidu qui doit être gris clair ou blanc et ne doit contenir aucune particule charbonneuse. Dans la capsule refroidie, on verse alors doucement les eaux de lavage, on évapore au bain-marie et l'on termine par un court chauffage au rouge sombre. Après refroidissement on pèse. Il importe de ne pas effectuer la calcination à une température trop élevée car il se formerait des métaphosphates difficilement solubles qui enroberaient des particules solubles. L'alumine par un chauffage trop énergique devient d'ailleurs très difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique.

2° ÉLIMINATION DE LA SILICE. — L'incinération étant faite on procède à l'élimination de la silice : les cendres (cendres + résidu de l'évaporation des eaux de lavage) sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique concentré que l'on verse goutte à goutte. Lorsque les cendres sont bien acidifiées, on évapore à sec au bain-marie. Le résidu est ensuite desséché à l'étuve à 100° pendant 2 heures (dans ces conditions la silice est rendue insoluble dans l'acide chlorhydrique), puis on le traite à chaud par de l'acide chlorhydrique concentré (10 à 15 centimètres cubes d'HCl selon la quantité de cendres). Tout l'aluminium passe ainsi facilement en dissolution à l'état de chlorures. La solution est diluée par un peu d'eau, on porte à l'ébullition, puis on filtre. La capsule et le filtre sont lavés à plusieurs reprises de façon à bien entraîner toute la fraction soluble. Comme il est nécessaire de diluer l'acide chlorhydrique qui a servi à la dissolution, on lave jusqu'à ce que le volume du filtrat atteigne environ 150 centimètres cubes, à ce moment l'acide chlorhydrique se trouve sensiblement dilué au dixième.

La silice insoluble reste sur le filtre. Si l'échantillon végétal examiné a une teneur élevée en silice, il est préférable de faire une deuxième évaporation de la solution chlorhydrique, puis d'insolubiliser par une nouvelle dessiccation les traces de silice qui auraient pu être entraînées.

3° PRÉCIPITATION DES PHOSPHATES DE FER, DE CALCIUM ET D'ALUMINIUM. ÉLIMINATION DU CALCIUM. — Dans la solution chlorhy-

drique diluée on verse 2 ou 3 centimètres cubes de phosphate d'ammonium ($\text{Po}^4\text{H}^3\text{NH}^4$) à 30 pour 100 de façon à avoir un excès d'ions phosphoriques, permettant une précipitation totale du fer, de l'aluminium et du calcium sous forme de phosphates. On ajoute ensuite 20 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium à 20 pour 100 (1) et l'on verse par petites fractions de l'ammoniaque concentrée. Il se forme un abondant précipité blanc constitué par un mélange de phosphates de fer, de calcium et d'aluminium. On verse ainsi de l'ammoniaque avec précaution jusqu'à ce qu'une goutte supplémentaire ne donne plus de précipité dans la liqueur surnageante, puis on laisse refroidir. Lorsque le mélange se trouve à la température ambiante (10 à 20°) on verse de l'acide acétique concentré goutte à goutte en agitant continuellement; après l'addition d'une certaine quantité d'acide, brusquement, on voit le précipité diminuer très rapidement, on continue l'addition d'acide jusqu'à ce qu'une goutte en plus d'acide acétique ne fasse plus sensiblement diminuer le précipité. Tandis que le phosphate de calcium est soluble en milieu acétique dilué les phosphates de fer et d'aluminium demeurent insolubles, ils constituent le trouble qui persiste dans le liquide *. Ce précipité blanc jaunâtre est gélatineux et difficile à filtrer. On le sépare par centrifugation. Le liquide surnageant est ensuite décanté sur un filtre et le précipité est lavé avec un peu d'eau distillée additionnée de quelques gouttes d'acide acétique. On le dissout dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au dixième à chaud.

(4) La présence de sels d'ammonium en excès assure la précipitation totale de l'aluminium et son insolubilisation dans l'ammoniaque. D'autre part elle empêche la précipitation du zinc, du nickel, du cobalt, du magnésium et du manganèse qui restent en solution et sont ainsi éliminés.

* Il importe de ne pas effectuer la précipitation des phosphates par l'ammoniaque dans un milieu trop riche en acide chlorhydrique car au lieu de précipiter le phosphate de calcium sous forme de $(\text{PO}^4)^2\text{Ca}^3$ on le précipite sous forme de phosphate acide PO^4HCa qui est cristallisé et bien plus difficilement soluble dans l'acide acétique. Il serait ensuite mal séparé au cours des opérations ultérieures d'avec le mélange des phosphates de Fe et d'Al et fausserait le dosage; comme ce précipité est cristallisé on s'aperçoit facilement de sa présence au moment de la dissolution du phosphate de calcium par l'acide acétique, il reste au fond du vase en petites aiguilles, tandis que les phosphates de Fe et d'Al gélatineux sont en suspension; dans ce cas il vaut mieux tout redissoudre avec quelques gouttes d'HCl, diluer la solution et recommencer la précipitation.

4° ÉLIMINATION DU FER ET PRÉCIPITATION DU PHOSPHATE D'ALUMINIUM. — La liqueur chlorhydrique et phosphorique obtenue dans les opérations précédentes contient le fer et l'aluminium. Elle est colorée en jaune par les sels ferriques. C'est sur cette solution que nous procéderons à la réduction du fer, puis à la précipitation de l'aluminium.

Réduction du fer. Choix du réducteur. — Carnot dans sa technique utilisait l'hyposulfite de sodium. L'hyposulfite de sodium réduit bien le fer, mais au cours de l'ébullition, il subit une décomposition donnant naissance à un abondant précipité de soufre qui enrobe le précipité de phosphate d'aluminium et entraîne toujours un peu de fer. Nous avons constaté ce fait au cours des nombreux essais où nous avons employé l'hyposulfite de sodium comme réducteur. Les traces de fer qui subsistent dans le précipité gélatineux de phosphate d'aluminium sont invisibles au moment de la filtration, mais quand on effectue ensuite la calcination le résidu au lieu d'être parfaitement blanc demeure légèrement teinté en rose par le fer qui a subsisté. M. le P^r G. BERTRAND qui depuis fort longtemps avait déjà étudié cette méthode nous a indiqué comme réducteur, le *bisulfite d'ammonium* ($\text{SO}^3\text{H}\text{NH}'$). Ce réactif offre l'avantage d'être entièrement volatil, de plus l'anhydride sulfureux déplacé par l'acide chlorhydrique est chassé ultérieurement par ébullition, la solution ne présente donc plus d'acide minéral libre. Il est préférable d'éviter ainsi la neutralisation par le carbonate de sodium préconisée par Carnot, car il est difficile de purifier ce réactif. Comme nous l'avons déjà dit le bisulfite étant entièrement volatil, nous n'avons pas, d'autre part, à craindre de voir le précipité de phosphate d'aluminium souillé par des traces pondérables de sels alcalins que l'on risque d'y introduire en utilisant l'hyposulfite de sodium et le carbonate de sodium. Nous avons obtenu avec le bisulfite d'ammonium concentré une réduction immédiate et totale du fer en introduisant dans la solution de 3 à 5 centimètres cubes du réactif.

Mode opératoire. — Dans la solution chlorhydrique et phosphorique, on verse environ 2 centimètres cubes de bisulfite d'ammonium concentré ; on chauffe doucement, il ne faut pas chauffer jusqu'à l'ébullition. On attend que la réduction soit totale, la liqueur doit devenir parfaitement incolore. On ajoute

alors encore 1 à 2 centimètres cubes de bisulfite d'ammonium afin d'être en présence d'un excès. Dans la solution refroidie on verse 2 centimètres cubes de phosphate d'ammonium à 50 pour 100 puis rapidement on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'acétate d'ammonium à 50 pour 100. Si la quantité en est suffisante il se forme un louche, sinon on ajoute de l'acétate d'ammonium par petites portions jusqu'à l'apparition d'un louche *. Puis on chauffe à l'ébullition. Il se forme un précipité blanc gélatineux de phosphate qui se rassemble bien et se filtre facilement. Il est indispensable de filtrer à chaud et le plus rapidement possible afin d'éviter l'oxydation du fer. On maintient le matras à l'ébullition et afin d'éviter l'oxydation sur le filtre, on le couvre soigneusement. Le matras est lavé à trois reprises avec de l'eau bouillante contenant quelques gouttes d'acétate d'ammonium et de bisulfite d'ammonium, puis on termine le lavage par de l'eau distillée. Il est commode de se servir d'une petite pissette à eau chaude car avec le jet on décolle le précipité du papier et le lavage est plus efficace. Le précipité de phosphate d'aluminium est parfaitement blanc. Il retient cependant quelquefois des traces de fer. Pour les enlever on dissout à nouveau le précipité dans l'acide chlorhydrique à 10 pour 100 chaud puis on recommence une nouvelle réduction et une nouvelle précipitation. Ce dernier précipité est recueilli sur un petit filtre sans cendres puis lavé à plusieurs reprises comme la première fois.

5° CALCINATION DU PRÉCIPITÉ ET PESÉE DU PHOSPHATE D'ALUMINIUM. — Le filtre (et son contenu) est sorti de l'entonnoir. On le plie et on l'essore soigneusement entre deux feuilles de papier filtre. Après dessiccation à l'étuve on détache le précipité du papier filtre. Il suffit pour cela de froisser légèrement entre les doigts le filtre plié. La poudre blanche de phosphate d'aluminium est recueillie dans une capsule de platine, on place dessus le papier filtre froissé qui retient encore des particules de phosphate, et on calcine le tout dans le four à mouffle. La calcination se fait au rouge vif pendant une demi-heure.

Le résidu qui se trouve dans la capsule de platine doit être par-

* Si la quantité d'aluminium présente est extrêmement faible il n'apparaît pas de louche sensible, on ajoute dans ce cas un excès d'acétate puis on continue comme à l'habitude.

faitement blanc*, il ne contient alors en plus du phosphate d'alumine que des traces d'acide titanique généralement négligeables.

Son poids multiplié par 0,221 donne l'aluminium contenu dans la prise d'essai.

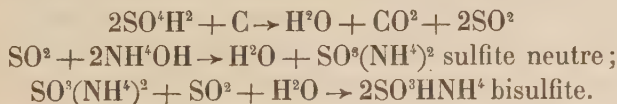
B. — CONTROLE DES RÉACTIFS ET DU MATÉRIEL UTILISÉ.

Au cours de ce dosage les réactifs utilisés sont très peu nombreux et leur contrôle est extrêmement facile.

- 1° Bisulfite d'ammonium concentré ;
- 2° Acétate d'ammonium à 50 pour 100 ;
- 3° Phosphate d'ammonium à 50 pour 100 ;
- 4° Acide acétique cristallisable ;
- 5° Acide chlorhydrique concentré et à 10 pour 100 ;
- 6° Ammoniaque pure.

1° *Le bisulfite d'ammonium* $[\text{SO}^3\text{H}\text{NH}^4]$. — Ce réactif est entièrement volatil, il ne peut pas laisser de traces, dès le début de la calcination il est éliminé. Il a été préparé au laboratoire au fur et à mesure des besoins.

Préparation. — Dans un ballon en verre de pyrex, on introduit de l'acide sulfurique pur concentré, on ajoute du charbon de bois ; à l'ébullition l'acide sulfurique est décomposé, SO^2 qui s'échappe va barboter dans des flacons laveurs contenant de l'eau distillée puis il est recueilli dans de l'ammoniaque concentrée pure jusqu'à saturation.



* Si l'élimination du fer a été incomplète le précipité reste coloré en rose ; les opérations ont été mal conduites. Le dosage doit être renouvelé. On peut cependant faire une fusion du résidu avec du bisulfate de potassium soigneusement purifié, redissoudre dans HCl et recommencer la réduction mais on introduit ainsi un sel alcalin qui peut laisser des traces pondérables dans le précipité.

Nous avons aussi parfois utilisé de l'anhydride sulfureux liquide tel qu'il se trouve dans le commerce en siphon de verre.

2° *Acétate d'ammonium*. — Au cours du dosage de l'aluminium par la technique que nous avons indiquée, ce réactif est utilisé en assez grande quantité mais il est aussi un réactif entièrement volatil. Son contrôle est facile : on prélève 10 à 15 grammes du sel cristallisé, on le calcine au four à moufle et l'on constate qu'il ne reste aucun résidu pondérable dans la capsule.

3° *Le phosphate d'ammonium*. — Nous avons utilisé de préférence le phosphate d'ammonium, le phosphate de sodium pouvant laisser des traces pondérables de sodium dans le précipité final.

On le vérifie ainsi que l'ammoniaque et les acides acétique et chlorhydrique, par des dosages à blanc sur de grandes quantités de réactif.

Matériel utilisé.

La calcination de la matière sèche a été effectuée dans des capsules de silice, les agitateurs utilisés pendant les opérations étaient également en silice ; c'est dans ces mêmes capsules de silice que l'on fait ensuite la dissolution des cendres dans l'acide chlorhydrique concentré chaud.

La série des opérations effectuées ultérieurement sur la dissolution des cendres ne comporte aucune ébullition en milieu fortement acide ou alcalin ; les conditions sont donc peu favorables à l'attaque des vases et nous avons constaté par des essais nombreux que le verre Pyrex ou Cibor ne laissait pas dissoudre des traces pondérables de substance pouvant troubler nos résultats.

Le papier filtre Berzélius utilisé a été vérifié avec soin. Dix papiers filtres calcinés donnaient $1^{\text{mgr}},5$ donc sur chaque dosage avant de faire le calcul de l'aluminium il faut soustraire $0^{\text{mgr}},15$.

C. — CONTROLE DE LA TECHNIQUE DE DOSAGE.

Pour éprouver l'exactitude de la méthode que nous venons de décrire et afin de nous rendre compte de l'ordre de grandeur de l'erreur nous avons procédé de la manière suivante :

1° *Dosages sur des quantités connues d'aluminium.* — Nous avons utilisé de l'alun d'ammonium pur et recristallisé deux fois. L'alun d'ammonium ayant pour formule $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2$, $\text{SO}^4(\text{NH}^4)^2$, $24\text{H}^2\text{O}$ nous voyons que $167^{\text{mgr}},3$ d'alun correspondent à 10 milligrammes d'aluminium ; cela permet d'effectuer les pesées avec précision.

PRISE D'ESSAI EN MILLIGRAMMES		RÉSULTATS EN MILLIGRAMMES		ERREUR pour 100
Pesée d'Alun.	Quantité d'Aluminium.	Pesée en phosphate.	Aluminium retrouvé.	
34	2,03	9,0	1,98	1,6
85	5,8	25,5	5,63	3,4
167,3	10,0	43,6	9,65	3,5
334,6	20,0	82,8	19,30	3,5
334,6	20,0	88,3	19,53	2,35
669,2	40,0	174,7	38,61	3,4
669,2	40,0	175,3	38,83	2,9

Nous constatons que l'erreur ne dépasse pas 3,5 pour 100, elle est d'ailleurs en général inférieure à ce taux.

2° *Dosages sur un mélange simple de sels :*

Alun d'ammonium ;

Chlorure de calcium ;

Alun de fer.

Le chlorure de calcium et l'alun de fer ont été, au préalable,

vérifiés : ils ne donnaient pas de traces pondérables de phosphate d'aluminium. On les a dissous dans l'eau distillée afin d'avoir des solutions contenant respectivement 2 grammes de calcium et 2 grammes de fer par litre, puis nous avons mélangé ces solutions en proportions variables.

Voici quelques résultats :

PRISE D'ESSAI EN MILLIGRAMMES				RÉSULTATS EN MILLIGRAMMES		ERREUR pour 100.
Pesée d'alun.	Alu- minium.	Fer.	Calcium.	Pesée en phosphates.	Alu- minium.	
669,2	40	20	20	176,4	39,02	2,45
334,6	20	10	20	82,8	19,3	3,5
167,3	10	10	10	44,7	9,9	0,8
167,3	10	10	20	44,1	9,8	2
85,0	15,8	10	10	25,7	5,68	2,4

Nous constatons qu'ici encore l'erreur ne dépasse pas 3,5 pour 100.

La présence du fer et du calcium ne trouble donc pas le dosage, ces éléments s'éliminent bien sans laisser de traces pondérables et sans entraîner d'aluminium.

3° *Dosages dans des mélanges complexes de sels.* — Le mélange a été préparé en proportions sensiblement correspondantes à celles que l'on trouve dans les cendres des feuilles vertes des végétaux supérieures.

Sulfate de zinc.	0 ^{gr} ,144
Alun ferrico-ammonique.	0 ^{gr} ,190
Chlorure de calcium (fondu).	0 ^{gr} ,300
Sulfate de magnésium (cristallisé).	0 ^{gr} ,200
Silicate de sodium à 23 pour 100 de SiO ²	0 ^{cm} ³ ,5
Titane, solution à 0 ^{mg} ,1 par cm ³	3 ^{cm} ³ .

Dans ce mélange on a effectué tout d'abord un dosage à blanc sans introduire d'aluminium, les sels utilisés étant des sels quelconques n'ayant subi aucune purification spéciale.

Nous avons obtenu un précipité de phosphate d'aluminium :

Phosphate d'aluminium. 0^{gr},0052

Puis utilisant le même mélange nous y avons introduit de l'aluminium sous forme d'alun d'ammonium. Dans une première expérience, l'alun d'ammonium utilisé était de l'alun d'ammonium pur mais qui n'avait pas été recristallisé et nous avons simplement effectué au préalable un dosage séparément sur cet alun.

Alun d'ammonium pesé.	167 ^{mgr} ,3
Phosphate d'ammonium trouvé.	49 ^{mgr} ,5
Aluminium.	10,93

Mélange complexe de sels additionné d'aluminium.

Alun d'ammonium.	0 ^{gr} ,4673
Sulfate de zinc.	0 ^{gr} ,144
Alun ferrico-ammonique.	0 ^{gr} ,190
Chlorure de calcium.	0 ^{gr} ,300
Sulfate de magnésium.	0 ^{gr} ,200
Silicate de sodium.	0 ^{cm} 3,5
Titane.	3 ^{cm} 3

Phosphate d'aluminium trouvé. . . 0^{gr},56

Si l'on retranche de ce chiffre celui que l'on a obtenu précédemment résultant de l'impureté des sels utilisés :

Phosphate d'aluminium trouvé.	0 ^{gr} ,056
Phosphate d'aluminium contenu dans les sels.	— 0 ^{gr} ,0052
Phosphate d'aluminium.	0 ^{gr} ,0508

Aluminium pur retrouvé dans le mélange.	0 ^{gr} ,01105
Aluminium pur dosé seul.	0 ^{gr} ,01093
Erreur 1 pour 100.	

Ceci nous prouve que nous retrouvons, avec une précision convenable, et malgré la présence de sels divers, le même résultat que lorsque le dosage est effectué directement sur l'alun seul.

Dans une nouvelle expérience, nous avons introduit dans

le mélange de sels précédent un cristal d'alun d'ammonium pur et recristallisé deux fois. Ce cristal pesait 0^{gr},1715 soit en aluminium pur 0^{gr},01025.

Pesée en phosphate.	49 ^{mgr} ,5
Phosphates d'aluminium, impureté des sels.	— 5 ^{mgr} ,2
	44 ^{mgr} ,3

Aluminium introduit.	0 ^{gr} ,01025
Aluminium retrouvé.	0 ^{gr} ,00979

Erreur 4,4 pour 100.

Nous constatons que tous les sels ont été bien éliminés, la perte de 4,4 pour 100 est analogue à celle que nous constatons au cours du dosage sur le sel pur en l'absence des autres substances.

Contrôle du précipité de phosphate d'aluminium.

Le précipité obtenu a été contrôlé de la manière suivante. Il est traité dans la capsule de platine par du sulfate de potassium pur additionné d'une quantité suffisante d'acide sulfurique concentré et pur, puis on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il y ait une fusion complète. La masse résultant de cette fusion est alors traitée par H²O dans laquelle elle se dissout presque entièrement. Il ne reste insoluble que des fractions infimes du précipité.

Dans la solution l'acide titanique a été dosé par la méthode indiquée par G. Bertrand et M^{me} Voronca-Spirt (94).

Titane retrouvé.	0 ^{gr} ,00025
--------------------------	------------------------

La fraction insoluble supposée formée de silice a été examinée. Après filtration et calcination elle pesait 0^{gr},002 (cendres du filtre non déduites). Après avoir été traitée au bain-marie par un peu d'acide fluorhydrique en présence d'acide sulfurique au dixième elle est desséchée, calcinée et pesée à nouveau, il restait 0^{gr},0015.

La portion insoluble contenait donc seulement des traces infimes de silice.

Le résidu était entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique après fusion au carbonate de potassium et dessiccation au bain-marie.

Nous pouvons donc conclure que seulement des traces de titane et de silice très minimes sont entraînées dans le précipité de phosphate d'aluminium.

La méthode de dosage semble donc convenable, l'erreur varie entre 3 et 4 pour 100.

CHAPITRE CINQUIÈME

DOSAGES DE L'ALUMINIUM DANS LES MATIÈRES VÉGÉTALES

Choix et préparation des différents échantillons.

Au cours de ce travail nous avons effectué une série de dosages sur un grand nombre de plantes, en choisissant plus spécialement des plantes utilisées comme denrées alimentaires. Selon l'échantillon le dosage a été fait sur la plante entière ou sur une partie seulement de la plante, souvent aussi sur plusieurs organes différents de la même plante. Dans les tableaux qui suivent nous donnons les résultats de 127 dosages portant sur 37 espèces différentes.

Origine. — Les échantillons ont été cueillis en grande partie dans les environs de Paris, quelques-uns proviennent des différents marchés de Paris. Certains d'entre eux ont été récoltés dans les jardins de l'Institut Pasteur. Les plantes xérophiles proviennent de la région méditerranéenne*.

Préparation. — La préparation des échantillons représente une partie importante du travail. Pour obtenir finalement une pesée qui ait une valeur il faut que le dosage soit effectué sur une assez grande quantité de matière sèche. Cette matière sèche doit être débarrassée de toute trace de poussière ou de terre dont la présence fausserait entièrement le dosage. Les résultats contradic-

* Nous remercions M. Poirault, directeur de l'Institut Agronomique du cap d'Antibes d'avoir bien voulu nous procurer tous les échantillons dont nous avons eu besoin.

toires, les chiffres extrêmement variables que nous rencontrons dans les travaux antérieurs sont souvent dus à une mauvaise préparation des échantillons. Aussi fréquemment que cela nous a été possible nous avons cueilli nous-même les plantes sur lesquelles nous voulions travailler ; en les cueillant déjà, il est possible de choisir les échantillons les moins terreux, puis par un nettoyage immédiat on évite la contamination de toutes les parties de la plante. Le lavage a été effectué ensuite avec le plus grand soin. Par un triage préalable toute parcelle de substance douteuse est éliminée, puis les matières sont lavées, brossées, frottées, grattées au besoin ; finalement elles sont rincées un grand nombre de fois à l'eau distillée. On les sèche entre des papiers filtre de façon à éviter la contamination par les poussières du laboratoire ; puis on les sèche à l'étuve jusqu'à poids constant.

La matière sèche obtenue est rapidement réduite en poussière, en général la pression entre les doigts suffit.

La quantité de matière sèche nécessaire à un dosage est variable. En général nous avons utilisé toute la quantité dont nous disposions, cependant dans certains cas, la matière examinée étant très pauvre en aluminium, nous avons fait de nouvelles prises d'essais plus élevées afin d'avoir un résultat plus significatif. Pour les graines presque toutes les prises d'essais sont de l'ordre de 100 grammes.

Les résultats que nous donnons dans les tableaux suivants sont exprimés en milligrammes d'aluminium par rapport : 1° à un kilogramme de matière sèche ; 2° à un kilogramme de matière fraîche ; 3° à un kilogramme de cendres. Nous indiquons aussi les rapports qui existaient entre la matière fraîche, la matière sèche et les cendres.

Graminées.

<i>Hordeum vulgare</i> . — Orge, graines entières.	6, 7	6	257	400	89, 7	2, 6
Malt.	5, 6	4, 87	472	400	86, 5	3, 2
<i>Secale cereale</i> . — Seigle, graines entières.	5, 6	4, 78	254	400	85, 4	2, 2
<i>Avena sativa</i> . — Avoine	5, 2	4	454	85	85, 1	3, 4
<i>Zea mais</i> . — Maïs	0, 5	0, 45	35	85	90, 4	4, 4
<i>Oryza sativa</i> . — Riz, graines polies.	4, 4	1, 2	550	75	86, 8	0, 3
<i>Sorghum</i> . — Sorgho.	48, 7	—	614	96	—	3
<i>Triticum vulgare</i> . — Blé, graines entières.	4	3, 45	222	82	86, 3	1, 8
Farine 1 ^{re} fleur.	0, 95	0, 7	360	118	87, 5	0, 25
Farine 2 ^e	4, 9	1, 66	—	87, 5	87, 5	—
Farine 3 ^e	4, 2	1, 1	—	87, 5	87, 5	—
Gros sons.	42, 7	40, 8	443	70	85, 3	8, 8
Fins sons et gros remoulages.	10, 2	8, 87	453	87	87	6, 6
Gros remoulages et fins sons.	5, 1	4, 5	—	87, 5	87, 5	—
Fins remoulages.	42, 8	41, 4	287	87	87	4, 5
Germes.	44, 3	—	—	62	88, 5	—
<i>Bambusa</i> . — Bambous, tiges et feuilles.	4	2	79	50	52	5

Cypéracées.

<i>Carex</i> . — Feuilles.	32	12	441	49	40	7, 2
------------------------------------	----	----	-----	----	----	------

a) Dicotylédones dialypétales.

Nymphéacées.

<i>Nuphar luteum</i> . — Nénuphar, feuilles et pétioles.	160	14, 1	1 134	28	9, 2	1, 3
--	-----	-------	-------	----	------	------

Crucifères.

<i>Brassica Napus</i> . — Navet, plante très (partie souterraine.	37	2	346	24, 4	5, 5	40, 6
jeune, échanillon, Mai.. . . . (partie aérienne.	320	29, 1	1 675	17, 5	9, 1	49, 1

	TENEUR EN ALUMINIUM EXPRIMÉE EN MILLIGRAMMES par kilogramme de		PRISE D'ESSAI en grammes de matière sèche	TENEUR EN MATIÈRE sèche pour 100 gr. de matière fraîche	TENEUR EN CENDRES pour 100 gr. de matière sèche
	matière sèche	matière fraîche			
Crucifères (suite.)					
Brassica Napus (suite).					
Plante plus âgée, échantillon fin Mai. partie souterraine.	50	5	49,9	9,5	40,9
Plante plus âgée, échantillon Décembre. partie souterraine.	90	7,7	20	8,6	8,7
Brassica oleracea capitata. — Chou { feuilles vertes. . .	232	27,7	52,5	9,8	42,6
pommé. { feuilles blanches. . .	8	0,6	79,3	8,9	—
Variété choux de Bruxelles, petits choux entiers. . .	22,4	2,5	50	44,6	—
Brassica campestris. — Colza, 4 ^{er} échan- { partie souterraine. .	440	22	1974	15,7	7,1
tillon, Mai. { partie aérienne. . .	50	5	285	9	17,5
2 ^e échantillon du même plant, Juin. { partie souterraine. .	94	24,7	11,8	23,1	4,1
Graines. { partie aérienne. . .	46	4,4	35	9,8	15,4
Raphanus sativus. — Radis rose, { partie souterraine. .	5	4,9	40	89,2	5,8
4 ^{er} échantillon, très petits, Mars.. { partie aérienne. . .	210	8	7,9	3,8	13,5
2 ^e échantillon, plus gros, Avril. . { partie souterraine. .	280	26	42	9,4	21,1
Nasturtium. — Cresson officinal. { partie aérienne. . .	440	23,3	27	5,3	12,4
	157	15,7	20	10	49,6
	95	4,2	34	4,5	18,4
Tiliacées.					
Tilia silvestris. — Tilleul, feuilles entières.	484	53,4	50	29,4	44,5
Bois.. . . .	35,9	23,4	50	64,9	7,6
Ampelidées.					
Vitis vinifera. — Vigne, grains entiers blancs.	40,2	4,7	43,8	17,3	2,7
Vigne vierge, feuilles vertes.	403,2	24	50	23,3	18,4

	TENEUR EN ALUMINIUM EXPRIMÉE EN MILLIGRAMMES par kilogramme de			PRISE D'ESSAI en grammes de matière sèche	TENEUR EN MATIÈRE sèche pour 100 gr. de matière fraîche	TENEUR EN CENDRES pour 100 gr. de matière sèche
	matière sèche	matière fraîche	cendres			
Cactées.						
<i>Opuntia tomentosa.</i> — Feuilles.. . . .	24,9	4,6	67,6	67	7	34,6
Saxifragées.						
<i>Ribes rubrum.</i> — Groseiller.						
Grains seuls avec pépins. { variété rouge, fruits. . . .	45	4,5	455	30	40,5	9,7
Grains seuls avec pépins. { variété blanche, fruits. . . .	28	3,7	400	35	43,5	7
<i>Saxifraga crassifolia</i> , feuilles entières.	55,9	8,5	559	32	45,3	40
Crassulacées.						
<i>Sedum dendroideum.</i>	35,9	4,88	409	50	43,6	32,9
Mesembrianthémées.						
<i>Mesembrianthemum edule.</i> — Feuilles.	74,5	5,3	478	66	7,1	45,6
Ombellifères.						
<i>Daucus carota.</i> — Carotte.						
1 ^{er} échantillon très jeune.. . . . { partie souterraine..	30	3,1	375	29,8	40,5	8
. { partie aérienne..	87	7,7	465	25	8,9	48,8
2 ^e échantillon, grosses carottes. { partie souterraine..	22	3,83	305	50	47,4	7,3
. { partie aérienne..	85	6	586	42	6,9	44,5
<i>Cerfolium sativum.</i> — Cerfeuil, feuilles et pétioles. . . .	434,6	30,9	4396	30	23	9,6
Rutacées.						
<i>Citrus aurantium.</i> — Oranger, fruits. { écorce.	4,3	1	434	50,9	25,1	3,2
. { pulpe et pépins. . . .	5,6	0,6	476	58,1	14,4	3,2

Mandarines, fruits.	{ écorce.	2,8	0,6	55	36,8	24	5,4
	{ pulpe et pépins.	6,6	0,86	228	50	43,4	2,6
Anacardiacées.							
<i>Pistacia</i> . — Feuilles.		85,2	46,4	4 420	50	54,2	6
b) Dicotylédones gamopétales.							
Rubiacées.							
<i>Coffea arabica</i> . — Café, graines.		46,2	44,2	4 258	72,7	89,3	3,7
Composées.							
<i>Tropogon</i> . — Salsifis, racines.		56	40,3	854	34	48,5	6,6
<i>Lactuca sativa</i> . — Laitue.							
Même échantillon. {	feuilles blanches.	403	5,3	408	26	5,3	25,2
	feuilles vertes.	260	44,3	4 444	35,5	5,5	48
	racines.	440	35,6	3 399	42,7	8,4	43,4
<i>Cichorium</i> . — Chicorée, feuilles vertes.		22,5	1	450	20	4,9	45
<i>Cichorium endivia</i> . — Endives, feuilles blanches et jaunes.		54	3,4	549	26,4	6,8	40
<i>Cichorium</i> . — Barbe de capucin, feuilles blanches.		40	0,8	438,2	25	6,9	9,7
<i>Taraxacum dens leonis</i> . — Pissenlit sauvage. {	feuilles vertes.	435	46	722	20	44,6	48,7
	racines.	420	22	2 280	46,3	48,2	5,3
Pissenlit cultivé blanc, feuilles blanches.		7,4	0,4	68,5	27,4	5,3	40,8
<i>Helianthus tuberosus</i> . — Topinambour, tubercule.		24,6	5,9	664	50	23,9	3,7
<i>Lycopersicum esculentus</i> . — Tomate, fruits et graines.		22,4	4,4	226	45	4,9	9,9
Oléacées.							
<i>Syringa vulgaris</i> . — Lilas, feuilles.		74	48,5	552	50	25	13,4
Apocynées.							
<i>Nerium oleander</i> . — Laurier rose, feuilles.		100	35,2	4 088	37	35,2	9,4

	TENEUR EN ALUMINIUM EXPRIMÉE EN MILLIGRAMMES par kilogramme de			PRISE D'ESSAI en grammes de matière sèche	TENEUR EN MATIÈRE sèche pour 100 gr. de matière fraîche	TENEUR EN CENDRES pour 100 gr. de matière sèche
	matière sèche	matière fraîche	cendres			
Solanées.						
<i>Solanum tuberosum</i> . — Pomme de terre.						
1 ^{er} échantillon jeune, Juin.	163	42,4	878	44,4	7,5	18,8
{ partie aérienne.	4 100	78	5 790	3	7,2	18,9
{ racine non tubérisées.	240	23,5	1 112	25,2	9,8	21,6
2 ^e échantillon plus tard, Juillet.	208	20,3	1 280	14	9,7	16,2
{ racines.	76	14,2	1 304	50	20,9	5,8
{ tubercules.	96	19,6	1 344	21	20,3	7,3
Mache.						
Labiées.						
<i>Mentha arvensis</i> . — Menthe, plante entière, fleurie.						
	328	67,5	2 758	49	20,6	14,9
<i>Stachys tuberosa</i> . — Crosnes, tubercules.	73,7	13,5	944	35	18,3	7,8
<i>Rhodo-stachys</i> . — Feuilles.	79,8	—	1 004	52	—	7,9
c) Dicotylédones apétales.						
Salsolacées.						
<i>Spinacia oleracea</i> . — Épinards, feuilles et pétioles.						
1 ^{er} échantillon.	104	6,7	437	33,5	6,5	23,7
2 ^e échantillon.	91	6,9	—	48,9	7,7	—
<i>Betula vulgaris</i> , partie souterraine.	6,6	1,1	94	50	47,7	7
Polygonées.						
<i>Rumex acetosa</i> . — Oseille, feuilles et pétioles.						
	128	6,6	784	35	5,5	16,3

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

De l'examen de ces tableaux nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° *L'aluminium existe chez toutes les plantes phanérogames* en proportions variées selon les espèces et les organes considérés.

2° *Cette teneur semble influencée par l'âge.* — Les plantes que que nous avons examinées à cet égard ont présenté des variations importantes. Elles se sont enrichies rapidement par rapport à la graine puis cet enrichissement s'est modéré ; de sorte que dans certains cas la teneur en aluminium a passé par un maximum, au cours de la première période du développement [Pour effectuer toutes les comparaisons nous choisissons la quantité d'aluminium exprimée en milligrammes par kilogramme de matière sèche] :

	Mai.	Juillet.
	milligrammes.	milligrammes.
Colza graine.. . 5 milligrammes.		
Colza racines..	140	94
Colza feuilles et tiges.	50	45
Carottes partie souterraine.	30	22
Carottes partie aérienne.	87	85

Cet échantillon de colza est particulièrement intéressant car nous l'avions planté dans le jardin de l'Institut Pasteur et il a été possible de récolter sur le même plant dans les mêmes conditions les mêmes parties de la plante.

3° *Les feuilles sont les organes végétaux dans lesquels on rencontre l'aluminium en proportions les plus élevées.* — Cela confirme l'observation faite par G. BERTRAND que la plus grande quantité des métaux fixés par les plantes se trouve dans les organes où les transformations chimiques sont les plus intenses. Nous trouvons par exemple

Feuilles.	Aluminium par kilogramme de matière sèche.	Feuilles.	Aluminium par kilogramme de matière sèche.
Épinards. . .	404	Radis. . .	157 à 280
Oseille. . .	428	Thé. . .	465
Rhubarbe..	466	Tilleul. .	184
Navet. . .	320	Laitue..	260
Haricot. .	417	Saule. . .	222
Menthe. .	328		

4° *Il y a une certaine proportionnalité dans les feuilles entre la teneur en chlorophylle et la teneur en métal.* — Les feuilles les plus vertes sont riches en aluminium, les feuilles blanches ou étiolées n'en renferment presque pas. Cette observation a déjà été faite pour quelques métaux, fer (65), zinc (11), manganèse (21), titane (94). Elle vient donc confirmer cette loi qui semble générale.

	Feuilles vertes.	Feuilles blanches.
	—	—
Choux.	232	8
Laitue.	260	103
Endive.	—	54
Barbe de capucin.. .	—	10
Pissenlit.	435	7,4

Cette particularité est favorable à l'hypothèse d'une intervention de l'aluminium dans les phénomènes nutritifs de la plante, et peut-être explique-t-elle du moins en partie les résultats positifs obtenus à diverses reprises par l'emploi de sulfate d'alumine comme engrais catalytique (19, 20).

5° *Les graines d'une manière générale sont très pauvres en aluminium.* — Certaines d'entre elles n'en contiennent même pas de trace pondérable bien que nous ayons opéré sur des prises d'essai très élevées, par exemple :

Aluminium dans les graines par kilogramme de matière sèche.	Aluminium dans les graines par kilogramme de matière sèche.
—	—
Haricots blancs. . . 3,4	Vescs. 2
Haricots verts.. . 4,3	Petits pois verts.. . 1
Lentilles.. . . . 4,7	Arachide. 0

Contrairement à ce que l'on a constaté pour le fer (65) et le zinc (11) qui se trouvent fixés en grande quantité dans les graines, l'aluminium ne semble pas jouer de rôle prépondérant dans les graines. Parmi les céréales examinées nous observons le même phénomène :

Orge. 6,7	Riz (entier).. . . 4,4
Seigle.. . . . 5,6	Maïs. 0,5
Avoine. 5,2	Blé. 4

Le *froment* ainsi que les produits de mouture étudiés plus particulièrement sur des échantillons soigneusement triés nous ont permis de conclure que l'aluminium se trouve localisé dans

le germe (14^{mg},3) et les téguments (gros sons 12^{mg},4), tandis que la farine n'en renferme que des traces infimes. Cette localisation du métal dans les germes et les téguments correspond également à ce qui a été trouvé par JAVILLIER et IMAS (51) à propos du zinc. Il en est de même pour le manganèse, le fer et le cuivre. Le titane (97) par contre se trouvait dans le son, les germes n'en contenaient pas du tout.

Le café semble plus riche que les autres graines, il nous a fourni un résultat notablement plus élevé.

6° *Les fruits charnus et succulents ont une teneur moyenne en aluminium* de l'ordre de grandeur de celle des bulbes et des tubercules :

Pêches.	64	Tomates.. . . .	23
Cerises.. . . .	71	Abricots.. . . .	60
Groseilles. . .	15 à 28		

Une exception cependant est remarquable : le réceptacle fructifère qui constitue la fraise est relativement très riche en aluminium (158 milligrammes). Il semble que cet organe possède un rôle très actif, puisque l'on a déjà pu constater sa richesse, en fer, manganèse, zinc, titane.

L'orange, la mandarine, la banane nous ont fourni des chiffres inférieurs.

7° *L'Étude des parties souterraines* à laquelle nous nous sommes attachés nous a conduit aux résultats suivants :

Les *racines comestibles*, dans lesquelles la culture a développé considérablement le tissu parenchymateux, renferment moins d'aluminium que les racines ordinaires, par exemple :

Betterave fourragère. 6	Pissenlit sauvage.. . . .	135
Carotte.	Laitue.	440
Navet.	Haricot.	110
Salsifis.	Pommes de terre (racines). 1600	
Colza.		

Les tubercules et les bulbes ont des teneurs en aluminium de l'ordre de celles des racines comestibles :

Topinambour.. .	24,6	Ail.	36
Pommes de terre..	76	Oignon.	93
Crosne du Japon..	73,7		

L'oignon est spécialement riche en aluminium, on a déjà

constaté la richesse particulière de l'oignon en différents métaux. En collaboration avec Gab. Bertrand, Benzon signale qu'il renferme de grandes quantités de zinc et M^{me} ROSENBLATT trouve dans ce bulbe beaucoup de manganèse.

8° *Le rapport entre les quantités d'aluminium contenues dans la partie souterraine et la partie aérienne de la plante est variable :*

	Partie souterraine.	Partie aérienne.
Navet.	37 ; 50 ; 90.	320
Colza.	90 — 140	45 — 50
Radis.	210 — 440	157 — 280
Haricot.	164	117
Carottes.	22 — 30	85 — 87
Pommes de terre.	1100	165
Laitues.	440	260
Pissenlit.	120	135

Ces chiffres nous montrent que, contrairement à la théorie de Stocklasa, l'aluminium ne se trouve pas toujours fixé en majeure partie dans les racines. La partie aérienne est souvent plus riche que la partie souterraine surtout lorsqu'il s'agit de racines parenchymateuses. Ce métal d'une manière générale d'ailleurs ne semble pas se fixer dans la partie inférieure de la plante, les feuilles comme nous l'avons déjà vu étant très riches en aluminium.

9° *Les tiges et le bois sont moins riches que les feuilles.* — Ceci confirme l'hypothèse précédente, l'aluminium n'est pas arrêté au cours de l'assimilation et fixé dans les organes inférieurs de la plante. Ces quelques chiffres sont choisis parmi des échantillons recueillis spécialement dans ce but et les feuilles et les tiges faisaient partie du même échantillon :

	Feuilles.	Tiges.
Noisetier.	148,8	18,5
Tilleul.	184	35,9

Dans les feuilles et des pétioles de rhubarbe que nous avons examinés nous voyons de même que la feuille est bien plus riche que le pétiole.

	Feuilles.	Pétioles.
Rhubarbe.	166	32

10° *Les plantes xérophiles sont aussi riches en aluminium que*

les plantes hydrophiles. — L'aluminium ne semble pas être fixé plus particulièrement dans les unes que dans les autres.

Les échantillons de plantes xérophiles que nous avons choisis étaient nettement caractérisés : limbe épaissi dont la section pour certains échantillons est circulaire, feuilles munies de piquants, d'aiguillons et de poils, cuticule épidermique épaisse, réserves de suc cellulaire et de mucilage évidentes.

Ils provenaient en partie de la région méditerranéenne et de plus nous les avons choisis au milieu d'un grand nombre d'autres plantes pour la facilité qu'ils présentaient à être débarrassés des particules terreuses ou des poussières pouvant les souiller, afin d'être bien assurés que l'aluminium que nous déterminions provenait bien de la plante elle-même. En comparant ces chiffres avec ceux qui nous ont été fournis par des plantes hydrophiles, nous voyons :

Plantes xérophiles.		Plantes hydrophiles.	
Sedum dendroideum, partie		Nénuphars, feuilles. . .	160
aérienne.. . . .	35,9	Carex, partie aérienne. .	32
Aloë Vulgare, partie aérienne.	112		
Mesembryanthemum edule,		Bambous, feuilles + tige.	4
partie aérienne.	74,5	Cresson, feuilles + tige. .	90
Pistacia lentiscus, feuilles. .	85,2		
Nerium oleander, feuilles. .	100		
Rhodostachys andina, partie			
aérienne.. . . .	79,8		
Opuntia tomentosa, partie			
aérienne.	24,9		
Myrtus communis, feuilles. .	112,2		

CONCLUSION

L'aluminium se trouve chez toutes les plantes phanérogames en proportions très variables selon les espèces et selon l'organe considéré. Cette teneur semble être influencée par l'âge, elle passe par un maximum au cours de la première période de développement. Les feuilles et les racines sont les organes où se trouve fixée la plus grande quantité d'aluminium. Les feuilles vertes sont plus riches que les feuilles étiolées. Les racines comestibles dans lesquelles le tissu parenchymateux et très développé renferment moins d'aluminium que les racines ordinaires. Le rapport entre les quantités d'aluminium contenues dans la partie souterraine et la partie aérienne de la plante est variable. Les graines d'une manière générale sont spécialement pauvres, dans le froment l'aluminium se trouve surtout localisé dans le germe et les téguments, la farine n'en renferme pour ainsi dire pas.

Nous constatons également que la vie en terrain humide ou dans l'eau ne semble pas avoir une action sur la teneur des plantes en aluminium : les plantes xérophiles sont aussi riches que les plantes hydrophiles.

Ces résultats démontrent que l'aluminium est un constituant de la matière végétale et qu'il s'y trouve en quantité voisine et même quelquefois supérieure à celle du fer.

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LA CULTURE DES VÉGÉTAUX INFÉRIEURS

CHAPITRE SIXIÈME

APERÇU HISTORIQUE

PASTEUR dans ses recherches sur la fermentation alcoolique (67) a démontré le rôle global que jouent les éléments minéraux contenus dans les levures. Il met en évidence le fait que ces champignons inférieurs sont capables de se développer normalement dans une solution ainsi constituée :

Eau..	1000
Saccharose.	10
Tartrate d'ammonium.	0,1
Cendres de levure.	1

Si l'on ne donne au champignon que le saccharose et le tartrate d'ammonium c'est-à-dire les sources de carbone et d'azote, sans lui fournir les matières minérales représentées par les cendres, il ne se développe pas. Les matières minérales sont donc indispensables.

RAULIN (71) démontre le rôle des *différents constituants* des cendres et il les remplace par des substances minérales définies. Il réalise le milieu synthétique « le plus favorable à la végétation de l'*Aspergillus niger* ». Après de longs tâtonnements il arrive à

établir la formule d'un liquide nutritif donnant le maximum de récolte, ce milieu est ainsi constitué :

Eau.	1 500
Saccharose.	70
Acide tartrique.	4
Nitrate d'ammonium.	4
Phosphate d'ammonium.	0,6
Carbonate de potassium.	0,6
Carbonate de magnésium.	0,4
Sulfate d'ammonium.	0,25
Sulfate de zinc.	0,07
Sulfate de fer.	0,07
Silicate de potassium.	0,07

Il démontre ainsi la « *nécessité* » du potassium, de l'azote, du soufre, du magnésium ; si l'on supprime de ce milieu un seul de ces éléments on constate une modification notable de la culture qui selon l'élément supprimé ne sporule plus ou tout en sporulant reste chétive et fournit un mauvais rendement en matière sèche. Les expériences de RAULIN faites sur des milieux qui n'étaient pas aseptiques ont été reprises ; on a cherché à définir non seulement les éléments *indispensables*, mais encore, les éléments *utiles*, les éléments *nocifs*, les éléments *indifférents*.

Ce sont les recherches de G. BERTRAND qui ont été le point de départ de la notion des éléments *catalytiques*. Grâce à une technique expérimentale sévère ce savant démontre l'extraordinaire sensibilité du *sterigmatocystis nigra* vis-à-vis du manganèse (15), il suffit d'ajouter la proportion infime d'un 1/10 000 000 000 de ce métal pour que son action favorisante se fasse sentir sur le développement du *sterigmatocystis nigra* et tout particulièrement sur la formation des conidies. De même G. BERTRAND étudie l'influence nocive de l'*argent* (16). La toxicité de ce métal mesurée par le retard de la germination ou la diminution du poids de la récolte se fait sentir jusqu'à la dilution d'une molécule gramme dans un million de litres (soit M/10⁶ ou 0^{er},0001 de métal par litre de solution nutritive). Pour effectuer de semblables recherches il a fallu une technique d'une rigueur extrême et la purification des réactifs a été l'objet de soins extraordinairement méticuleux.

M. JAVILLIER (49) étudie l'action du zinc sur le développement du *sterigmatocystis nigra*. Il démontre le rôle de ce métal que Raulin avait introduit dans son milieu primitif : la présence du

zinc en quantité infinitésimale à la dilution de 1/50 000 000 favorise la végétation de *sterigmatocystis* par contre son effet devient nocif pour des doses bien plus élevées.

D'autres recherches ont encore été effectuées, citons les travaux de M^{me} ROBERT (74) sur le calcium, cet élément n'influence pas le développement du *sterigmatocystis nigra* [cependant comme l'élimination du calcium des milieux de culture est difficile, la pureté des réactifs n'est pas suffisante pour que l'on puisse affirmer qu'il n'exerce aucune action], il semble se classer parmi les éléments indifférents. Citons également les recherches d'AGULHON (2) sur le bore qui semble aussi se classer parmi les éléments indifférents.

L. SILBERSTEIN (80) d'autre part précise le rôle indispensable du soufre pour les fonctions vitales de la plante. M^{me} VORONCA-SPRIT (94) étudiant l'action du titane démontre qu'il est complètement inactif sur le *sterigmatocystis*.

Signalons encore les travaux d'HÉBERT, 1907 (46), qui ne comportent pas la rigueur des travaux auxquels il vient d'être fait allusion, cet auteur au cours d'une étude sur la toxicité de différents sels des terres rares fait quelques essais sur les sels de chrome, de magnésium et d'aluminium sur divers ferments. Dans ce travail se trouvent quelques essais de culture du *sterigmatocystis nigra* sur milieu de Raulin en présence de sulfate d'aluminium. L'auteur conclut que la présence du sulfate de chrome, de magnésium et d'aluminium n'a pas d'action sur les récoltes mais il semble cependant que certaines teneurs d'aluminium (10 grammes de sulfate d'alumine par litre de solution nutritive) exercent une action favorisante sur la culture, un « coup de fouet », mais HÉBERT effectue ses cultures sur des quantités de liqueur nutritive très petites, les poids d'*aspergillus* qu'il obtient varient entre 0^{gr},390 et 0^{gr},420. Ces expériences ne sont pas faites avec une technique rigoureuse, la purification des réactifs n'est pas mentionnée, il ne s'agit d'ailleurs que de quelques essais faits au cours d'un travail général sur les terres rares.

CHAPITRE SEPTIÈME

ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LE STERIGMATOCYSTIS NIGRA

Nous avons cherché à nous rendre compte du rôle que pouvait jouer l'aluminium sur le développement des végétaux inférieurs. RAULIN n'en introduit pas dans son liquide nutritif, cependant cet élément répandu dans presque tous les sols est peut-être susceptible de jouer un rôle prépondérant dans la vie des végétaux.

Utilisant le sterigmatocystis nigra, nous avons effectué des séries de cultures sur des milieux contenant de l'aluminium. Nous avons ainsi étudié l'action qu'exercent de très faibles quantités de ce métal, puis des doses de plus en plus élevées.

Préparation des milieux de culture et leur purification.

Pour toutes ces expériences nous avons utilisé le milieu de culture type, indiqué par G. BERTRAND, ainsi constitué :

Eau pure redistillée dans le vide.	200
Nitrate d'ammonium.	0,60
Phosphate d'ammonium.	0,08
Sulfate d'ammonium.	0,04
Sulfate de magnésium.	0,47
Alun de fer.	0,0172
Sulfate de zinc.	0,0088
Sulfate de manganèse.	0,004
Carbonate de potassium.	0,08
Saccharose.	9,00
Acide tartrique.	0,53

Purification. — Cette solution nutritive a été autant que possible privée de toute trace d'aluminium.

Les sels employés ont été vérifiés séparément avant d'être

dissous dans l'eau. On a effectué un dosage d'aluminium sur une grande quantité de chaque sel ; si l'un d'eux fournissait un précipité ou seulement un louche de phosphate d'aluminium il était rejeté ou purifié par recristallisation et ensuite vérifié à nouveau. L'eau utilisée était de l'eau redistillée sous pression réduite. Les milieux de culture ainsi que tout le matériel ont été stérilisés à l'autoclave à 120°.

Matériel utilisé. — Les cultures ont été faites dans les petites cuvettes cylindriques proposées par G. BERTRAND (15) qui a bien voulu les mettre à notre disposition pour effectuer ce travail. Elles sont d'un maniement commode et offrent le maximum de sécurité. Ces cuvettes sont munies d'agrafes extérieures qui permettent de soutenir le couvercle de verre à une distance convenable de façon que l'aération soit suffisante et que cependant la culture se trouve à l'abri des poussières extérieures.

Conditions de culture. — Les cultures ont été largement semencées comme l'indique M. JAVILLIER dans sa technique (50) avec un fil de platine flambé. Les conidies ont été chaque fois prélevées sur des cultures effectuées sur un milieu privé d'aluminium.

Les cultures placées dans un thermostat bien aéré, maintenu à 35°, ont été recueillies en général le sixième jour, puis lavées à l'eau distillée et séchées à l'étuve entre deux papiers filtre jusqu'à poids constant. Les expériences ont été souvent refaites deux fois en présence de plusieurs témoins et chaque échantillon figurait au moins en double et le plus souvent en triple afin d'éviter les causes d'erreurs dues aux variations individuelles.

Les poids de matière sèche ont été obtenus en prenant la moyenne des poids des différents échantillons de chaque essai.

Au début des expériences nous nous sommes assurés que le milieu de culture préparé ainsi que nous l'indiquons était favorable au bon développement du *sterigmatocystis nigra* puis utilisant le même milieu nous y avons introduit de l'aluminium. Le sel utilisé était du sulfate d'aluminium pur et recristallisé.

Les premières doses introduites sont extrêmement faibles (0^{mgr},001 par milieu de culture de 200 cm³), puis passant par tous les stades nous avons introduit des doses de plus en plus élevées allant jusqu'à 1 500 mgr. par litre de liqueur nutritive.

Les résultats que nous donnons dans les tableaux qui suivent sont exprimés pour l'aluminium, en milligrammes d'aluminium introduits par milieu de culture de 200 cm³ de solution nutritive, sous forme de sulfate d'aluminium. Le poids de matière sèche est exprimé en grammes de matière sèche pour une culture.

Résultats obtenus.

TABLEAU I

ALUMINIUM INTRODUIT EN MILLIGRAMMES pour 200 cm ³ de solution nutritive.	POIDS DE MATIÈRE SÈCHE EN GRAMMES PAR MILIEU DE CULTURE
Témoins sans aluminium.	2,77
0,001	2,65
0,005	2,65
0,010	2,64
0,025	2,67
0,050	2,65
0,100	2,74

Les cultures ont eu une évolution normale, le mycélium était bien constitué, épais et ferme. La germination qui a commencé le 3^e jour s'est développée rapidement, et les conidies étaient abondantes et très noires.

De très petites quantités d'aluminium de l'ordre de 0^{mg},001 à 0^{mg},1 n'agissent donc pas sur le développement du *sterigmato-cystis nigra*.

TABLEAU II

ALUMINIUM INTRODUIT EN MILLIGRAMMES pour 200 cm ³ de solution nutritive.	POIDS DE MATIÈRE SÈCHE EN GRAMMES PAR MILIEU DE CULTURE
Témoins sans aluminium.	2,70
0,1	2,67
0,25	2,73
0,50	2,70
1	2,62
2,5	2,71
5	2,60

Comme les précédentes ces cultures sont bien développées, aucun retard ne s'est manifesté par rapport aux témoins. L'aluminium introduit dans le milieu de culture en très faibles doses ne semble pas exercer d'action sur le développement du *sterigmatocystis nigra*.

Les remarquables travaux de G. Bertrand sur le manganèse ont démontré que cet élément est indispensable à la vie du *sterigmatocystis*, et que les concentrations suffisantes en ce métal étaient de 1/10 000 000 000. Si l'aluminium joue un rôle comparable à celui du manganèse, s'il a une activité catalytique à des doses infinitésimales, les méthodes actuelles capables de déceler sûrement l'aluminium sont insuffisantes pour une telle détermination. L'introduction dans le milieu de culture de 0^{mgr},001 d'aluminium n'exerce aucune action. Si donc ce métal a un rôle indispensable pour les fonctions vitales du *sterigmatocystis*, c'est pour des concentrations infimes au-dessus de 0^{mgr},005 par litre de solution nutritive.

Pour les doses comprises entre 0^{mgr},001 et 5 milligrammes par milieu de culture nous ne constatons aucun changement dans le développement des cultures, ces doses ne favorisent pas le développement du *sterigmatocystis*, nous n'avons pas observé le « coup de fouet » dont parle HÉBERT (46) et nous ne constatons pas non plus que ce métal exerce une action nocive.

TABLEAU III

ALUMINIUM INTRODUIT EN MILLIGRAMMES pour 200 cm ³ de solution nutritive.	POIDS DE MATIÈRE SÈCHE EN GRAMMES PAR MILIEU DE CULTURE
Témoins sans aluminium.	2,65
10	2,62
25	2,67
50	2,40
100	0,350
200	néant
300	néant

Cette troisième série donne des résultats caractéristiques :

Les témoins sont bien développés.

Les cultures dans lesquelles on a introduit 10 milligrammes

d'aluminium se développent bien. Celles qui contiennent 25 milligrammes ont un poids de matière sèche voisin de celui des cultures témoins, mais la sporulation se produit avec un léger retard (une demi-journée) et les conidies sont moins abondantes.

Les milieux contenant 50 mgr. d'aluminium ont un rendement encore élevé, le mycélium est bien développé, mais la culture est à peine sporulée, il n'apparaît au bout de 6 jours que quelques conidies grises à sa surface. L'introduction de 100 mgr. d'aluminium dans le milieu de culture provoque un changement total, le poids de matière sèche est très faible, le mycélium est mince et constitué par des îlots disséminés. Il n'y a plus du tout de conidies.

Les milieux de culture dans lesquels on avait introduit 200 et 300 milligrammes d'aluminium se sont montrés tout à fait inaptes à la culture du *sterigmatocystis*. Au bout de 6 jours à la surface du liquide nous ne trouvons que les conidies qui ont servi à l'ensemencement.

Nous pouvons conclure grâce à cette expérience que le *sterigmatocystis nigra* est capable de se développer dans un milieu contenant jusqu'à 50 milligrammes d'aluminium, c'est-à-dire dans une solution nutritive contenant encore 250 milligrammes d'aluminium par litre. Pour des doses plus élevées les cultures sont mal développées, le rendement en matière sèche est très diminué et la sporulation ne se fait plus.

Afin de préciser la limite de concentration en aluminium au-dessus de laquelle le poids de récolte se trouve notablement abaissé, nous avons fait encore des séries de cultures en présence de doses d'aluminium voisines de la limite nocive.

TABLEAU IV

ALUMINIUM INTRODUIT EN MILLIGRAMMES pour 200 cm ³ de solution nutritive.	POIDS DE MATIÈRE SÈCHE EN GRAMMES PAR MILIEU DE CULTURE
Témoins sans aluminium.	2,64
10	2,59
20	2,63
25	2,60
40	2,66
60	2,20
80	1,70

Cette 4^e série de cultures confirme bien la 3^e série, c'est entre 40 et 60 milligrammes d'aluminium par milieu de cul-

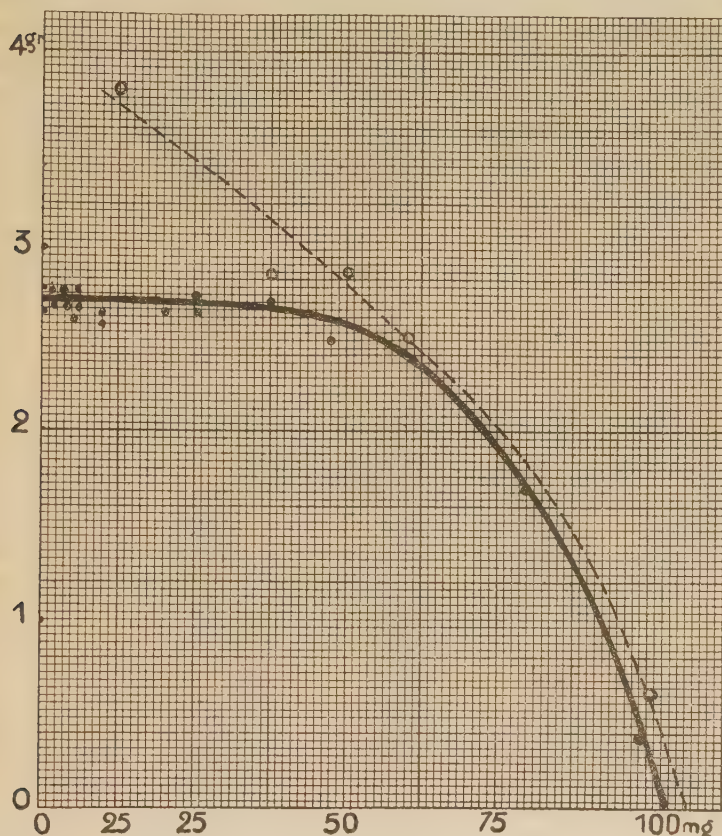


FIG. 4.

COURBE DE VARIATION DU POIDS SEC DE LA RÉCOLTE EN FONCTION DES TENEURS EN ALUMINIUM DU MILIEU DE CULTURE.

1^o En trait plein, courbe obtenue en faisant varier la concentration en sulfate d'aluminium.

2^o En trait interrompu, courbe obtenue en faisant varier la teneur en aluminium tout en laissant constante la teneur en radical (SO_4).

ture que le développement du sterigmatocystis devient mauvais.

La courbe ci-contre montre bien la chute du poids des récoltes,

lorsque la teneur en aluminium a atteint puis dépassé la dose limite. On peut donc conclure que l'aluminium n'agit pas sur le développement du *sterigmatocystis nigra* jusqu'à la dose énorme de 50 milligrammes par milieu de culture (soit 250 milligrammes par litre de solution nutritive). Au-dessus de cette dose nous constatons : 1° un retard de la sporulation ; 2° la suppression des conidies ; 3° la diminution du mycélium ; 4° l'absence totale de germination.

VÉRIFICATION DE L'ACTION SPÉCIFIQUE DE L'ALUMINIUM

Influence de l'ion sulfurique sur la croissance du *sterigmatocystis nigra*.

Dans les expériences précédentes, l'aluminium est introduit dans les milieux de culture sous forme de sulfate d'aluminium $(SO_4)^3Al^3$.

Pour augmenter les doses d'aluminium nous sommes obligés d'introduire dans la solution nutritive des quantités de sels assez élevées qui changent considérablement la concentration du milieu. Il faut aussi noter que nous n'introduisons pas seulement de l'aluminium mais aussi de fortes quantités d'ions SO_4 . Il se pourrait que l'intoxication que nous avons observée ne provienne pas de l'action spécifique de l'aluminium, mais qu'elle soit due à la présence dans le milieu de culture de trop grandes quantités d'ions SO_4 .

Afin de nous rendre compte si le mauvais développement du *sterigmatocystis* noté au cours de ces expériences était bien dû à la présence de l'aluminium, nous avons fait de nouvelles séries de cultures dans les conditions suivantes :

Choisissant le milieu le plus concentré en sulfate d'aluminium, parmi ceux que nous avons étudiés, celui qui figure dans le tableau III (p. 75) qui contenait 300 milligrammes d'aluminium pour 200 centimètres cubes de solution nutritive, et dans lequel le *sterigmatocystis* n'a pas été capable de pousser, nous avons calculé sa teneur en SO^4 .

Puis nous avons préparé une série de milieux de cultures semblables à ceux de la 3^e série, chaque essai contenant respectivement 10, 25, 50, 100, 200 et 300 milligrammes d'aluminium, sous forme de sulfate d'aluminium, et dans ces milieux nous avons ajouté du sulfate de sodium de façon qu'ils aient tous la même teneur en ions SO^4 .

TABLEAU V

ALUMINIUM INTRODUIT EN MILLIGRAMMES pour 200 cm ³ de solution.	SULFATE DE SODIUM INTRODUIT EN GRAMMES par 200 cm ³ de solution.	POIDS DE MATIÈRE SÈCHE en grammes par culture.
Témoin sans aluminium et sans sulfate de sodium.		2 ^{gr} ,65
10	5 ^{gr} ,167	3 ,93
25	4 ,901	3 ,80
50	4 ,455	3
100	3 ,564	0 ,550
200	1 ,872	»
300	»	»

Dans le milieu de culture contenant 10 milligrammes d'aluminium et 5^{gr},167 de sulfate de sodium de même que dans celui contenant 25 milligrammes d'aluminium et 4^{gr},901 de SO^4Na^2 nous avons obtenu de magnifiques cultures bien mieux développées que celles servant de témoins qui ne contenaient ni aluminium, ni SO^4Na^2 , les conidies étaient abondantes, le mycélium épais, le rendement en matière sèche bien plus élevé que celui que nous obtenions précédemment dans les témoins et les cultures contenant simplement de petites quantités de sulfate d'aluminium. Cette amélioration des cultures n'a rien d'étonnant, elle est due au soufre qui favorise le développement du *sterigmatocystis nigra* comme l'a démontré Silberstein (80).

Les cultures contenant 50 milligrammes d'aluminium et 4^{er},455 de sulfate de sodium fournissent un bon rendement en matière sèche, mais elles sont moins bien sporulées que les précédentes ; le soufre continue à favoriser le bon développement de la culture, mais l'aluminium qui se trouve dans le milieu manifeste d'une façon atténuée son action toxique.

Dans le milieu contenant 100 milligrammes d'aluminium malgré la présence favorisante du soufre la culture est constituée par des ilots disséminés qui restent blancs sans aucune conidie à leur surface. De même que dans la 3^e série les milieux contenant 200 et 300 milligrammes d'aluminium ne donnent aucune trace de mycélium.

Nous pouvons conclure que c'est bien l'aluminium qui agit sur ces cultures. Son action se fait sentir à partir de 50 milligrammes par milieu de culture (250 milligrammes par litre de solution nutritive). La présence en quantité massive d'ions SO_4^{+} n'est pas la cause du mauvais développement du *sterigmatocystis* puisqu'au contraire dans des solutions nutritives contenant la même quantité d'ions SO_4^{+} nous voyons la moisissure se développer abondamment.

La courbe dessinée en pointillé dans la figure 1 représente les rendements de cette dernière série de cultures.

Influence de la concentration en ions hydrogène sur le *sterigmatocystis nigra*.

Le sulfate d'aluminium est un sel très hydrolysable tendant à acidifier le milieu dans lequel il se trouve dissous ; on pourrait donc être tenté de rapporter l'action nocive manifestée par les hautes doses de sulfate d'aluminium en partie au moins à l'acidification du milieu de culture. Nous avons pu vérifier qu'il n'en était rien.

Nous avons pour cela préparé à nouveau des solutions nutritives contenant les mêmes quantités de sulfate d'aluminium que les milieux de culture du tableau III et nous avons déterminé électrométriquement le pH respectif de ces différentes solutions.

Les mesures ont été effectuées à 20° avec une électrode à hydrogène en utilisant comme électrode de référence une électrode à calomel avec solution saturée en KCl.

ALUMINIUM INTRODUIT EN MILLIGRAMMES	MILLIVOLTS	pH
Témoin 0	405	2,68
10	391	2,44
25	381	2,27
50	372	2,11
100	371	2,09
300	365	2

Nous constatons que le milieu témoin se trouve à pH 2,68 et que le milieu contenant le plus d'aluminium se trouve à pH 2 ;

Utilisant alors la solution nutritive privée d'aluminium [le milieu témoin qui se trouve à pH 2,68] nous l'avons acidifiée avec de l'acide sulfurique de façon à obtenir une série de milieux dont les pH respectifs se trouvent ajustés aux mêmes valeurs que ceux des différents milieux aluminés. Pour ajuster ainsi ces solutions nous avons introduit des doses d'acide sulfurique titré que nous avons calculées par la méthode proposée par M. MACHEBŒUF (57) au moyen de l'appareil schématisé ci-contre (*fig. 2*). En E se trouve une électrode de platine platiné trempant dans un volume connu de la solution à étudier. Un courant d'hydrogène purifié entre en H et sort en T après avoir barboté autour de l'électrode. Un siphon S contenant une solution de KCl solidifiée par de la gélose établit la conduction électrique.

Technique : On prélève 20 centimètres cubes de la solution nutritive qui se trouve à pH 2,68, on ajoute au moyen d'une microburette des doses croissantes de SO_4H_2 N/10 puis on trace la courbe (voir *fig. 3*) des variations du pH en fonction des volumes d'acide ajoutés. Portant en abscisses les volumes de SO_4H_2 titré qui ont été introduits et en ordonnées les forces électromotrices correspondantes, on obtient la courbe ci-après qui permet de connaître la quantité d'acide qu'il faut introduire pour ajuster la concentration des ions hydrogène à un point quelconque désiré.

ACIDE SULFURIQUE N/10 en cm ³ .	MILLIVOLTS	pH CORRESPONDANT
0	400	2,60
0,40	396	2,53
1,425	387	2,38
1,975	383	2,31
2,575	378	2,22
3,31	372,5	2,13
4,01	368,5	2,06
5,00	363,5	1,97
6,98	356	1,84

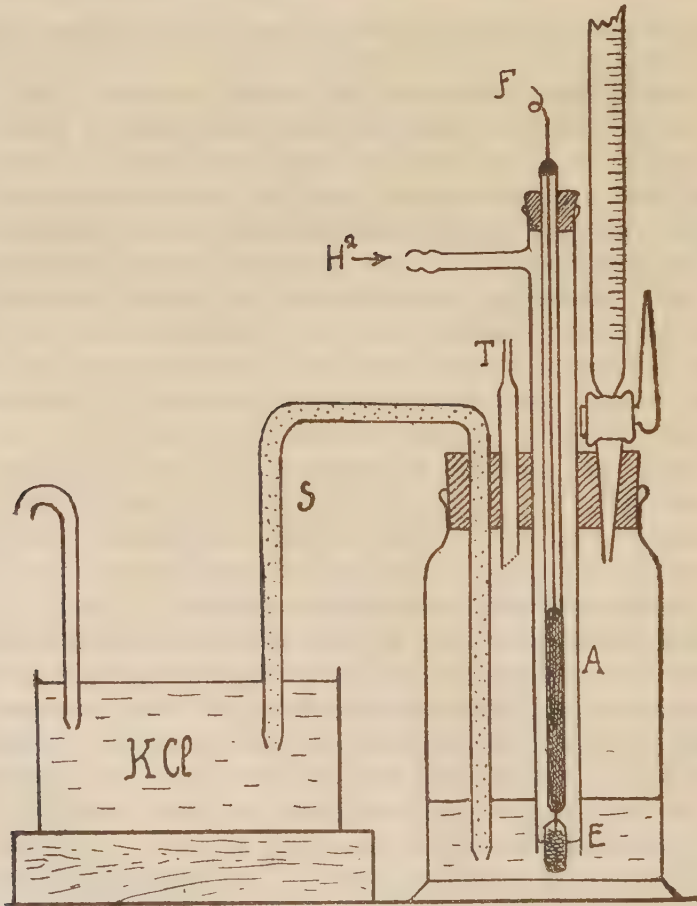


FIG. 2.

Connaissant par ce moyen la quantité d'acide qu'il est nécessaire d'introduire dans 20 centimètres cubes de solution pour obtenir le pH désiré il est facile de calculer la quantité qu'il faudra ajouter au milieu de culture total.

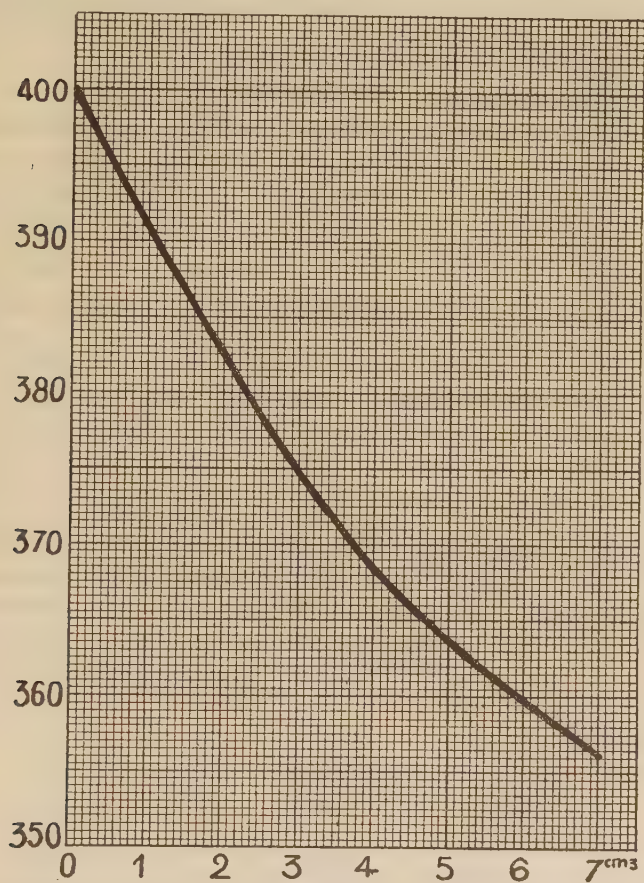


FIG. 3.

COURBE DE TITRATION DU MILIEU DE CULTURE. VARIATION DU pH EN FONCTION DES VOLUMES D'ACIDE SULFURIQUE N/10 AJOUTÉS AU MILIEU.

Afin d'obtenir finalement des milieux de culture ayant tous un volume de 200 centimètres cubes comme d'habitude et pour ne pas changer la concentration en sels du milieu ; au lieu de dissoudre les sels dans 200 centimètres cubes d'eau distillée nous

les avons dissous dans 160 centimètres cubes seulement laissant ainsi 40 centimètres cubes de marge que viendront compléter l'acide sulfurique titré et de l'eau distillée en quantités convenables.

ACIDE SULFURIQUE N/10 ajouté par milieu de culture.	EAU DISTILLÉE POUR COMPLÉTER	pH OBTENU
7 ^{cm} ³,6	32 ^{cm} ³,4	2,44
17 ,6	22 ,4	2,27
27 ,2	12 ,8	2,11
28 ,65	11 ,35	2,09
36 ,55	3 ,45	2,00

Les milieux aluminés d'une part, et les milieux sans aluminium à des pH identiques (acidifiés par l'acide sulfurique) ont été ensemencés en même temps et placés dans les mêmes conditions.

Voici les résultats obtenus :

pH DU MILIEU	POIDS DE MATIÈRE SÈCHE EN GRAMMES	
	MILIEU CONTENANT le sulfate d'alumine.	MILIEU NE CONTENANT pas d'aluminium.
Témoin pH 2,68	2,450	2,500
2,44	2,382	2,650
2,27	2,115	2,421
2,11	1,535	2,600
2,09	0,875	2,555
2	néant	2,610

Les cultures qui se sont développées sur les milieux contenant de l'aluminium ont eu l'évolution que nous avons déjà décrite tableau III. Nous avons constaté les mêmes variations que dans les essais précédents.

Les milieux dont la concentration en ions hydrogène avait été modifiée par l'introduction d'acide sulfurique et qui avaient respectivement les mêmes pH que les milieux contenant de l'alu-

minium ont fourni des cultures dont le développement était totalement différent.

Partout (même pour pH 2) le mycélium est abondant et bien développé, les poids de matière sèche sont pour tous les milieux sensiblement les mêmes. Toutes les cultures ont sporulé, — mais, si pour les milieux qui se trouvaient au pH 2,44 et au pH 2,27 nous avons observé l'apparition des conidies normalement au bout du deuxième jour, pour ceux qui se trouvaient à un pH plus bas pH 2,11 et pH 2,09 nous avons noté un retard de la sporulation et les conidies étaient moins abondantes. Le milieu qui se trouvait au pH 2 était nettement moins bien sporulé et la culture présentait un retard plus important.

Le changement d'acidité du milieu lorsqu'il est provoqué par l'introduction d'acide sulfurique libre amène une légère modification de la culture qui avait d'ailleurs déjà été signalée par KRESSEL (53) dans une étude sur l'action des acides « sur la culture de l'*aspergillus niger* ». — Dans le cas présent nous voyons que cette modification n'est pas comparable avec le changement radical que l'on observe lorsque l'acidification du milieu est provoquée par l'introduction du sulfate d'aluminium. Pour la même concentration en ions hydrogène par exemple pH 2 la culture dans laquelle se trouve le sulfate d'aluminium est incapable de fournir même une trace de mycélium alors que celle qui se trouve au même pH mais qui ne contient que de l'acide sulfurique présente un développement presque normal.

Conclusions.

L'aluminium ne paraît pas être un élément indispensable à la vie du *sterigmatocystis nigra* puisque des cultures faites sur des milieux privés d'aluminium ont eu un développement normal, cependant nous savons que certains métaux tel que le manganèse (45) sont indispensables à la vie du *sterigmatocystis nigra*, à l'état de traces infimes. Si l'aluminium a une activité catalytique, les méthodes actuelles capables de le déceler sûrement sont insuffisantes pour une telle détermination.

Nous constatons que la présence d'aluminium dans le milieu de culture à des doses comprises entre 0^{mg},005 et 200 milli-

grammes par litre de solution nutritive n'exerce aucune action sur le développement du *sterigmatocystis nigra*. Même à très petites doses, il ne favorise pas son développement mais il ne l'entrave en aucune manière.

Introduit dans les milieux de culture à des doses plus élevées il devient nocif et pour une concentration de 350 milligrammes par litre de solution nutritive il empêche nettement le développement de la culture. On constate d'abord un retard de l'apparition des conidies, puis la dose d'aluminium étant plus élevée il ne se forme plus du tout de conidies quoique le mycélium se développe encore bien et fournisse encore des poids de matière sèche élevés. C'est seulement pour de très fortes doses, 500 milligrammes par litre de solution, que le mycélium ne se forme plus.

RÉSUMÉ ET RAPPEL DES CONCLUSIONS

Dans ce travail nous avons exposé les principales méthodes de dosage de l'aluminium, nous avons constaté qu'elles s'appliquaient difficilement à la détermination exacte de l'aluminium contenu dans les matières végétales, si bien que les auteurs aboutissent à des opinions tout à fait divergentes en dosant cet élément dans les mêmes plantes quelquefois même avec la même méthode de dosage.

Nous avons étudié une technique qui permet de déterminer avec certitude l'aluminium présent dans l'échantillon examiné. La méthode aboutit à une pesée de phosphate d'aluminium. L'élimination des différents éléments qui se trouvent présents dans les cendres végétales est soigneusement contrôlée. Comme dans la méthode de Chancel-Carnot nous évitons la précipitation du phosphate ferrique en réduisant le fer au moment de la précipitation du phosphate d'aluminium. Le réducteur choisi est le bisulfite d'ammonium qui n'avait pas été utilisé jusqu'ici dans ces conditions et qui offre de nombreux avantages. Par des dosages effectués sur des quantités d'aluminium connues et en présence de mélanges complexes de sels, nous avons contrôlé l'exactitude de cette technique.

Au moyen de cette méthode nous avons effectué 130 dosages sur 37 espèces différentes.

Nous constatons que l'aluminium existe chez toutes les plantes phanérogames. On l'y trouve en proportions très différentes selon les espèces et selon l'organe considéré. Cette teneur semble influencée par l'âge, elle passe par un maximum au cours de la première période du développement. Les feuilles et les racines sont les organes où se trouve la plus grande quantité d'aluminium, les feuilles vertes sont plus riches que les feuilles étiolées.

Les racines comestibles dans lesquelles le tissu parenchymateux est très développé renferment moins d'aluminium que les racines ordinaires. Les tubercules et les bulbes ont des teneurs en ce métal voisines de celles des racines comestibles. Le rapport entre les quantités d'aluminium contenues dans la partie souterraine et la partie aérienne de la plante est variable, l'aluminium ne semble pas, comme certains auteurs l'ont cru, être plus particulièrement fixé dans les parties souterraines de la plante.

Les graines sont d'une manière générale très pauvres en ce métal. Dans le froment l'aluminium se trouve surtout localisé dans le germe et les téguments, la farine n'en renferme pour ainsi dire pas.

Les fruits charnus et succulents ont une richesse moyenne en aluminium.

Nous constatons également que la vie en terrain humide ou dans l'eau ne semble pas avoir une action sur la teneur des plantes en aluminium, comme semblaient l'établir certains travaux antérieurs, les plantes xérophiles sont aussi riches en ce métal que les plantes hydrophiles.

Tous ces résultats démontrent que l'aluminium est un constituant de la matière végétale et qu'il s'y trouve en quantité voisine et même quelquefois supérieure à celle du fer. Sa présence en quantité plus élevée dans les feuilles vertes riches en chlorophylle est favorable à l'hypothèse d'une intervention de l'aluminium dans les phénomènes nutritifs de la plante.

Du point de vue alimentaire nous pouvons conclure que l'homme ingère ordinairement des quantités assez élevées d'aluminium avec sa nourriture végétale.

Nous avons étudié le rôle de l'aluminium sur le développement du *sterigmatocystis nigra*. Nous avons effectué un grand nombre de cultures sur des milieux contenant des doses croissantes d'aluminium; celui-ci ne paraît pas indispensable aux fonctions vitales du *sterigmatocystis nigra*, puisque des cultures faites sur des milieux privés d'aluminium ont eu un développement normal. Nous avons poussé la purification des réactifs jusqu'à disparition de toute réaction positive permettant de déterminer sûrement la présence de l'aluminium, cependant nous

savons depuis les travaux qui ont été faits sur le manganèse (15) que des traces infinitésimales suffisent à assurer le développement normal de *sterigmatocystis* ; si l'aluminium a une activité catalytique les méthodes actuelles capables de le déceler sûrement sont insuffisantes pour une telle détermination.

Nous constatons que l'introduction de petites quantités d'aluminium dans le milieu de culture n'exerce aucune action sur le développement du *sterigmatocystis nigra*. C'est ainsi que nous avons pu introduire des doses d'aluminium allant de 0^{mg},005 à 200 milligrammes par litre de solution nutritive sans constater aucune modification dans les cultures. La présence de l'aluminium n'entrave pas le développement du *sterigmatocystis* et il ne paraît pas non plus favoriser la culture,

Introduit dans le milieu de culture à des doses plus élevées, il devient nocif et pour une concentration de 350 milligrammes par litre de solution nutritive il empêche nettement le développement de la culture. On constate d'abord un retard de l'apparition des conidies, puis la dose d'aluminium étant plus élevée il ne se forme plus du tout de conidies quoique le mycélium se développe encore bien et fournisse encore des poids de matière sèche élevés. C'est seulement pour de très fortes doses, 500 milligrammes par litre de solution, que le mycélium ne se forme plus, et que l'on note l'absence absolue de toute trace de germination.

Nous avons vérifié que cette action nocive était bien due à l'ion Al, qu'elle n'était pas provoquée par l'introduction massive d'ions SO⁴ dans le milieu de culture ; puis nous avons vérifié, par une étude des différents pH des milieux, que ce n'était pas le changement de concentration en ions hydrogène provoqué par l'introduction du sulfate d'aluminium dans la solution qui était la cause du mauvais développement du *sterigmatocystis nigra*.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1. ADERHOLDT, *Ann. chem. u. Pharm.*, LXXXII, 1882, p. 111.
2. AGUHLON, Recherches sur la présence et le rôle du bore chez les végétaux. *Thèse sc.*, Paris, 1910.
3. ALLEN A. H., *Analyst.*, 13, p. 14, 1888.
4. ANDRLICK, *Oest-Ungar Zeitschrift für Zucker industrie and Lauduritschaft*, 1899, p. 135.
5. ATACK W., A new reagent for the detection and colorimetric estimation of Aluminium. *J. Soc. chem. Ind.*, 34-936-7, 1915.
6. *Association of official agricultural chemist 1925*. Official and tentative methods of analysis compiled with the comittee on editnig methods of analysis. Revised to July 1, 1924 Ed. 2, 535, Washington D. C.
7. BAER, *Arch. pharmac.*, 2 d, sér. 66, p. 285, 1881.
8. BARFF, *Bull. de la soc. chim.*, VIII, 1867. p. 239.
9. BAYER, *Z. anal. chem.*, 24, 542, 1885.
10. BEHRENS, Méthode nouvelle d'analyse micro-chimique des minéraux. *R. des Tr. ch. Pays-Bas*, t, 5, p. 1, 1887.
11. BENZON, La présence du zinc dans les aliments d'origine végétale. *Thèse sc.*, Paris, 1923.
12. BERGSTRAND, C. F., *O'ersicht K. Sveuka veteusk akaa. Förthande*, 1875, p. 27, 37.
13. BERTHELOT et ANDRÉ, Sur la présence de l'aluminium dans les plantes et sur sa répartition. *Ann. de phys., et chim.*, 1895, 5, 429.
14. BERTHIER, *Annales de physique et chimie*, t. XXXII, p. 248.
15. BERTRAND GAB., Sur l'extraordinaire sensibilité de l'aspergillus niger vis-à-vis du manganèse. *Bull. Soc. chim. de Fr.*, 4^e série, 11, 1912, 403.
16. — L'argent peut-il à une concentration convenable exciter la croissance de l'aspergillus niger. *C. R. Ac. Sc.*, 158, 1914, 1213.
17. — De l'importance des infiniment petits chimiques dans l'alimentation. *Bull. Soc. Hyg. aliment.*, 8, 49, 1920.
18. — Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. *C. R.*, 124, 1032, 1355.

19. BERTRAND GAB., Sur le rôle des infiniment petits en agriculture. *VIII^e congrès international de chimie appliquée tenu à New-York*. Vol. XXVIII, p. 45, 1912.
20. BERTRAND GAB. et AGULHON, *VIII^e congrès international de chimie appliquée*. Vol. XV, 1912, p. 37.
21. BERTRAND GAB. et M^{me} ROSENBLATT, Sur la répartition du manganèse dans le règne végétal. *Ann. Inst. Pasteur*, 36, 1922, 230.
22. BERTRAND GAB. et M^{me} GEORGETTE LÉVY, La teneur des plantes, notamment des plantes alimentaires en aluminium. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1931, 2 mars, t. 192, p. 525.
23. BERTRAND GAB. et THOMAS, *Guide pour les manipulations de chimie biologique*. Paris.
24. BERTRAND GAB. et SERBERSCU, Sur la Toxicité de l'aluminium comparée à celle du fer, du nickel et des autres métaux. *Acad. Sciences*, 1931, 20 juillet, t. 193, p. 128.
25. BLYTHE AW, *Foods composition, Analyst.*, London, 1888, p. 177.
26. BOUSSINGAULT, *Économie rurale*, t. I, p. 86-99, Paris.
27. BROUCKÈRE et BELCHE, Dosage colorimétrique de l'aluminium par le procédé Martin. *Bull. soc. chim. de Belgique*, t. 36, p. 288-291.
28. CAMPREDON, *Guide du chimiste métallurgiste*, 1898, p. 499-500.
29. CHANCEL, *Dosage de l'aluminium*, C. R. 46, p. 987 ; — *Zeitsch. f. analyt. chem.*, 3, 186, 4, p. 391.
30. CARNOT A., Recherches et dosage de très petites proportions d'aluminium dans les fontes et dans les aciers. *B. S. C.*, 5, 140, 1891.
31. CHURCH A. H., On the occurrence of aluminium in certain vascular cryptogams. *Proc. Roy. Soc. London*, 44, 121, 1888.
32. CKARKE W., The relative abundance of the chemical elements.
33. CLASSEN et LUDWIG, *Ber. chem. Gesell.*, 18, 1795, 1885.
34. COLLUM Mc, and RASK OS., The biological significance of aluminium. *Journ. of the Maryland ac. of sc.*, vol. I, n° 1, 1930.
35. COLLUM Mc, RASK OS, BECKER E., A study of the possible role of aluminium compounds in animal and plant physiology. *The Journ. of biol. chem.*, vol. LXXVII, n° 2, 1928.
36. COLLUM Mc, RASK, BECKER E., Do the spectrograms of Kahlenberg and Closs demonstrate the presence of aluminium. *Journ. of biol. chem.*, vol. LXXXV, n° 3, 1930.
37. COUNLER, *Laudw Vers. stat.*, 29, 1883, p. 241.
38. DEMARCAY, *Sur la présence dans les végétaux du vanadium, du molybdène et du chrome*, C. R. 130, 94, 8, 11, 1900.
39. EEGRIVE, Notes on the detection of aluminium by dyestuff reagents Riga. *A. anal. chem.*, 76, 438, 43.
40. EYLERTS, *Arch. pharm.*, 2 d., sér. 109, p. 105, 1862.
41. FONTES et THIVOLLE (cité d'après Schæfer) Denigès. *Précis de chimie anal.*, t. I, p. 677.
42. FRÉSÉNIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, éd. franç., p. 1113 et suiv.

43. GORNERNERMAN M., Beitrage zur Kenntniss der Biochemie der Kiesel-Säure und Tonerde. *Bioch. Zeit*, 1918, t. 88, p. 401.
44. HAMMETT et SOTTERY, A new reagent for aluminium. *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 142, 143.
45. HANRIOT, Nouveau mode de séparation du fer et de l'aluminium. *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1892, t. VII, p. 161.
46. HÉBERT, Toxicité des sels de Cr., d'Al, de Mg., leur action sur diverses fermentations, comparaison avec les propriétés analogues des terres rares. *B. S. C.*, I, 1026, 1907.
47. HINSKI et von KNORRE, Nouvelle méthode de séparation du fer et de l'Al. *Berichte der. deuts. chem. Gesell.*, XVIII, 1886, p. 2728.
48. HOFFMAN Fr. (cité de Pellet et Fribourg, p. 394).
49. HOLLARD et BERTIAUX, Séparation électrolytique du Fer et de l'Al. *B. Soc. chim.*, 3, 29, 928, 1903.
50. JAVILLIER M., Recherches sur la présence et le rôle du zinc chez les végétaux. *Thèse sc. Paris*, 1908.
51. JAVILLIER M. et IMAS, Le manganèse et le zinc dans les graines de blé. *Bull. soc. ch. biolog.*, 8, 1924, 714.
52. KAHLENBERG L. et CLOSS J. O., On the presence of aluminium in plant and animal matter. *Journ. of biolog. chem.*, vol. 83, I, 1929, 261.
53. KIESEL Alex., Recherches sur l'action de divers acides et sels acides sur le développement de l'aspergillus niger. *Ann. Inst. Pasteur*, 1913, t. 27, p. 391 et 481.
54. KOLTHOFF, Une réaction sensible de l'alumine, dosage, colorimétrie. *Chem. abst.*, t. 22, p. 40, 1927.
55. KRATZMAN, *Pharmazeutische Post*, 1914, mars 20-21.
56. LANGWORTHY et P. J. AUSTIN, The occurrence of aluminium in vegetable products, animal products and natural waters, New-York, 1904 et *Journ. Am. chem. soc.*, t. 26, 1924, I, p. 1037.
57. L'HOTE L., Recherche et dosage de l'aluminium dans le vin et le raisin, 1887. *C. R. Ac. Sc.*, 104, 853.
58. MACHEBOEUF, M., Recherches sur les lipides, les stérols et les protéides du sérum et du plasma sanguin. *Thèse Sc.*, 1928.
59. MAIDEN J. et SMITH H., On a natural deposit of aluminium succinate in the timber of Grevillea robusta. *R. Brit. Jour. and Proc. Roy. Soc. of South Wales*, 1895, p. 325.
60. MALAGUTI et DUROCHER, Recherches sur la répartition des éléments inorganiques dans les principales fam. du règne végétal. *Ann. de chim. et phys.*, t. XLIV, p. 257, 1858.
61. MAYER A., *Lehrbuch der agricultural chemie*, éd. 3, 1886 ; 280.
62. MIXER et DU BOIS (cité d'après Steel).
63. MOISSAN H., *Traité de chimie minérale*, vol. IV, p. 1 et suiv.
64. MYERS, VICT. C., MULL J. W., DEMPSIE B., MORRISON, The estimation of aluminium in animal tissues. *Journ. of biol. chem.*, vol. LXXVIII, n° 3, 1928, p. 595.
65. NAKAMURA, Recherches sur le besoin de fer de l'organisme animal et sur le problème de la carence alimentaire. *Thèse sc.*, Paris, 1924.

66. NEUMAN-GREGENSEN (cité par Schaefer).
67. PASTEUR, Mémoire sur la fermentation alcoolique. *Ann. ch. et ph.*, 58, 1860, 3^e série, 323.
68. PELLET et FRIBOURG, L'alumine dans les plantes. *Ann. de Soc. Agron.*, 3^e série, 2^e année, t. 2, 1907, p. 323.
69. PELLET et FRIBOURG, Analyse d'un lycopode. *Idem*, p. 462.
70. PINKUS A. et BELCHE E., Dosage de l'aluminium par le cupterron. *Bull. soc. chim. de Belgique*, t. 36, p. 277-287, 1927.
71. RAULIN, Études chimiques sur la végétation. *Thèse sc.*, Paris, 1870.
72. RICCIARDI, Sulla diffusione dell' allumina nei végétali. *Gaz. chim. ital.*, XIX, p. 151, 1889.
73. RIVOT, *Traité d'analyse quantitative* (Frésenius p. 493-494).
74. ROBERT M^{le}, Recherches sur le rôle physiol. du calcium chez les végétaux. *Thèse sc.*, Paris, 1915.
75. ROSE Henri, *Traité complet de chimie analytique*, p. 60 et suiv. et p. 148 et suiv. 1862.
76. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (cité de H. Rose analyse quantitative), *C. R.* 38, 279 et 557, 1854.
77. DE SAUSSURE Th., Recherches chimiques sur la végétation, Paris, 1804.
78. SCHAEFER G., FONTES G., LE BRETON E., OBERLING Ch., THIVOLLE L., Recherches physiologiques sur les levains minéraux. *Bull. soc. sc. hyg. alim.*, vol. XVI, n^o 4, p. 1.
79. SCHMIDT L., AND HOAGLAND D. R., *J. biol. Chem.*, 1912, XI, 387-394.
80. SILBERSTEIN L., Contribution à l'étude du soufre dans le sol et chez les végétaux. *Thèse sc.*, Paris, 1928.
81. SMITH E. E., Aluminium compounds in Foods, New-York, 1928.
82. STEEL M., The determination of aluminium in the presence of iron and organic matter. *Biochem. Bull.*, 1916, V, 173-182.
83. STOCK Alfred, Méthode de dosage de l'aluminium. *Bericht. der deutsch. chem. Gesell.*, 1900, XXXIII, p. 548.
84. STOCKLASA J., Über die Verbreitung des aluminium in der Natur und Seine Bedeutung beim Bau und Betriebsstoff wechsell der Pflanzen, Iena, 1922.
85. STOCKLASA, Über den Einfluss Aluminium-ions auf die Keimung des Samens und die Entwicklung der Planzen. *Bioch. Zeit*, 1918, t. 88.
86. TELLER G. L., *Arkansas stat-bull.*, 42, p. 75 et 77.
87. THÉNARD, *Traité de chimie élémentaire théorique et pratique*, t. III, p. 29, 1815.
88. TOLLENS M. B., *Journ. für Landwirtschaft*, 1902.
89. DEC TOURTELLOTE and RASK O. S., Spectrographic determination of aluminium in biological Ashes. *Indust. chemist.*, vol. 3, p. 97, janv. 1931.
90. TREADWELL D A. P., *Kurzes Lehrbuch der analyt. chem.*, II Band. 1902, p. 81.
91. UNDERHILL F. P., PETERMAN F. I., GROSS E. G., KRAUSE A. C., The aluminium content of some Fresh Foods. *Journ. Am. of physiol.*, vol. 90, n^o 4, 1929, p. 72.
92. UNDERHILL F. P., and PETERMAN F. I., Method for determination of small

- Amounts of Aluminium in biological material. *Journ. Am. of Physiol.*, vol. 90, n° 1, 1929, p. 1.
93. VIGNON, Sur la séparation de l'alumine et du sesquioxyde de fer. *C. Rend. Ac. sc.*, 100, 638.
94. M^{me} VORONCA-SPIRT, Recherches sur la présence du titane chez les végétaux et chez les animaux. *Thèse sc.*, Paris, 1929.
95. WINTER O. B., and BIRD O. B., The Determination of Aluminium in Plants. II aluminium in Plant materials. *Journ. of Am. chem. soc.*, 51, 2964, 1929.
96. WINTER O. B., BIRD O. D., and THRUN W. E., The Determination of aluminium in plants. I study of the use of aurintricarboxylic acid for the colorimetric determination of aluminium. *Journ. of Am. chem. soc.*, 51, 2721, 1929.
97. WITTSTEIN, *Vierteljahresch. prakt. pharm.*, 1854, p. 12.
98. WÖHLER, *Ann. chem. pharm. Lieb.*, 47, 47, 1836, 53, 253, 1845.
99. YOE J. H. et HILL W. L., Étude sur la réaction de l'alizarine monosulfate de sodium avec l'aluminium dans diff. conditions, application de cette réaction à la colorimétrie. *Ann. chem. soc.*, t. 50, p. 748-755, 3-1928.
100. YOUNG W. C., Alumina as a natura constituent of flour *analyst*, 13, p. 5, 1888.
101. YOSHIDA, Sur la présence de l'aluminium dans les plantes phanérogames, 1887. *Chem. soc.*, t. 51, 748-750.
102. ZIMMERMAN-RHEINHARDT, Stahl und Eisen 1884, p. 709. *Chem. Zeit*, 13, 323.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages.
INTRODUCTION.	7

PREMIÈRE PARTIE

TRAVAUX ANTÉRIEURS

CHAPITRE I

Aperçu historique des recherches effectuées sur la présence et la détermination de l'aluminium dans le règne végétal.	11
---	----

CHAPITRE II

Principales propriétés de quelques composés d'aluminium.	17
Réactions servant à l'identification de l'aluminium.	18

CHAPITRE III

Méthodes de dosage de l'aluminium et résultats obtenus par les différents auteurs.. . . .	21
A. — <i>Méthodes gravimétriques.</i>	22
1° L'aluminium est pesé à l'état d'alumine.	22
2° L'aluminium est obtenu par différence.	24
3° L'aluminium est pesé à l'état de phosphate.	28
B. — <i>Méthodes colorimétriques.</i>	31
1° Méthode à l'alizarine.	31
2° Méthode à l'acide aurine-tricarbonique.	34
C. — <i>Méthode spectrographique.</i>	37

DEUXIÈME PARTIE

PRÉSENCE ET RÉPARTITION DE L'ALUMINIUM DANS LE RÈGNE VÉGÉTAL

CHAPITRE IV

A. — Méthode utilisée dans ce travail.	39
1 ^o Principe.. . . .	39
2 ^o Incinération.	40
3 ^o Élimination de la silice.	44
Précipitation des phosphates de fer, d'aluminium et de calcium. — Élimination du calcium. — Réduction du fer et précipi- tation du phosphate d'aluminium. — Calcination et pesée. .	42
B. — Contrôle des réactifs et du matériel employé.	45
C. — Contrôle de la technique de dosage.	47

CHAPITRE V

Dosages de l'aluminium dans les matières végétales.	52
1 ^o Choix et préparation des échantillons.. . . .	52
2 ^o Tableaux des résultats.	54
3 ^o Interprétation des résultats.	62
4 ^o Conclusion.. . . .	67

TROISIÈME PARTIE

INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LA CULTURE DES VÉGÉTAUX INFÉRIEURS

CHAPITRE VI

Aperçu historique.	69
-----------------------------------	----

CHAPITRE VII

Étude de l'influence de l'aluminium sur le sterigmatocystis nigra..	72
1 ^o Préparation des milieux de culture et leur purification.	72
2 ^o Résultats obtenus.	74
Vérification de l'action spécifique de l'aluminium.	78
1 ^o Influence de l'ion sulfurique sur la croissance du sterigma- tocystis nigra.	80
2 ^o Influence de la concentration en ions hydrogène sur le ste- rigmatocystis nigra.	80
3 ^o Conclusions.	85
<i>Résumé et rappel des conclusions.</i>	87
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	94

DEUXIÈME THÈSE

COMPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

La vitamine A et le carotène.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 octobre 1931,

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY

